WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro NMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH I ÆRTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES ATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C07D 213/70, 213/71, A01N 43/40, C07D 213/61, 213/73

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

26. Februar 1998 (26.02.98)

WO 98/07700

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/04420

A1

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1997 (13.08.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 33 746.1

ÐE 22. August 1996 (22.08.96)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser (/S): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÄFER, Peter [DE/DE]; Römerstrasse 1, D-67308 Ottersheim (DE). RACK, Michael [DE/DE]; Sandwingert 67, D-69123 Heidelberg (DE). HAMPRECHT, Gerhard [DE/DE]; Rote-Turm-Strasse 28, D-69469 Weinheim (DE). WALTER, Helmut [DE/DE]; Grünstadter Strasse 82, D-67283 Obrigheim (DE). WEST-PHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer (DE). MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Am Herzel 40. D-67433 Neustadt (DE). MENGES, Markus [DE/DE]; Berliner Strasse 22, D-68161 Mannheim (DE). ZAGAR, Cyrill [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 31, D-67061 Ludwigshafen (DE). MENKE, Olaf [DE/DE]; Lerchenweg D-67317 Altleiningen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KE, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SUBSTITUTED 2-PHENYLPYRIDINE AS HERBICIDE

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE 2-PHENYLPYRIDINE ALS HERBIZIDE

(57) Abstract

The present invention pertains to substituted 2-phenylpyridine I and the salts thereof of formula (I), where $R^1 = SH$, SO_2NH_2 , C_1-C_2 -alkylthio, C_1-C_6 -alkyl-sulfinyl, C_1-C_6 -alkylsulfonyl, C_1-C_6 -alkylaminosulfonyl, D_1-C_6 -alkylaminosulfonyl, R^1 , R^3 - H. halogen; R⁴ = CN, OH, halogen, C₁-C₆-alkoxy, possibly substituted OCH₂phenyl and R5 have the meanings given in the description. The invention also relates to: the use of compounds (I) as herbicides or as plant dessicating/defoliating agents, the herbicides and the plant dessicating/defoliating agents containing compounds (I) as actives substances, the processes for controlling undesirable plant growth and for dessicating/defoliating plants using compounds (I), the processes for producing compounds (I), herbicides and plant dessicating/defoliating agents by compounds (I), as well as the intermerdiate products of formulae (IIa, V and VI).

$$R^{1}$$
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{5}
 R^{4}

(57) Zusammenfassung

Substituterte 2-Phenylpyridine (I) und deren Salze, wobei R1 = SH, SO2OH, SO2C1, SO2NH2, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkyl-sulfinyl, C₁-C₆-Akylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Di-(C₁-C₆-alkyl)aminosulfonyl; R², R³ = H, Halogen; R⁴ = CN, OH, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, geg. subst. OCH₂-Phenyl; und R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat. Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der Verbindungen (I) als Herbizide oder zur Desikkation/Defoliation von Pflanzen, herbizide Mittel und Mittel zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen, welche die Verbindungen (I) als wirksame Substanzen enthalten. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs und zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen mit den Verbindungen (I), Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (I) und von herbiziden Mitteln und Mitteln zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen unter Verwendung der Verbindungen (I) sowie Zwischenprodukte der Formeln (IIa, V und VI).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanies	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Słowakci
	Osterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑT	Amiralien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AU	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
AZ	Aserbaidschan	GE	Georgian	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BA	Bosnien-Herzegowina		-	MG	Madaguskar	TJ	Tadschikistan
BB	Barbados	GH	Ghana	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BE	Belgien	GN	Guinea	IATE	Republik Mazedonien	TR	Torkei
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	ÜA	Ukraine
BJ	Benin	r.	Irland		Mauretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	••••••	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	OS	Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Ushekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NK	Niger		••••
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
	China	KR	Republik Korex	PT	Portugal		
CN	Kuha	KZ.	Kesachstan	RO	Rumänien		
CU		LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland		Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK		SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia	3-0	nup-ha.		

SUBSTITUIERTE 2-PHENYLPYRIDINE ALS HERBIZIDE

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte 2-Phenylpyridine der Formel I

10

40

45

$$\begin{array}{c|c}
R^1 & R^2 & R^3 \\
N & R^4 & R^5
\end{array}$$

15 in der die Variablen folgende Bedeutungen haben:

n Null oder 1;

R¹ Mercapto, Hydroxysulfonyl, Chlorsulfonyl, Aminosulfonyl,
20 C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl,
C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl oder Di-(C₁-C₆-alkyl)aminosulfonyl;

R², R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen;

25 R⁴ Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder Phenylmethoxy, wobei der Phenylring unsubstituiert sein oder ein bis drei Substituenten tragen kann, jeweils ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy, Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Hydroxycarbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy) carbonyl und (C₁-C₆-Alkoxy) carbonyl-C₁-C₆-alkoxy;

R⁵ Wasserstoff, Nitro, Cyano, Hydroxylamino, Halogen, C₁·C₆·Alkyl, C₁·C₆·Halogenalkyl, -COCl, -CO-OR⁶,

35 $-CO-N(R^7)R^8$, $-CO-O-(C_1-C_4-Alkylen)-CO-OR^6$,

-CO-O-(C_1 - C_4 -Alkylen)-CO-N(\mathbb{R}^7) \mathbb{R}^8 , -X1-(C_1 - C_4 -Alkylen)-CO- \mathbb{R}^6 ,

 $-X^1-(C_1-C_4-Alkylen)-CO-OR^6$,

 $-X^{1}$ -(C₁-C₄-Alkylen)-CO-O-(C₁-C₄-Alkylen)-CO-OR⁶,

 $-X^{1}-(C_{1}-C_{4}-Alkylen)-CO-N(R^{7})R^{8}$, $-X^{1}-R^{9}$, $-CH=C(R^{10})-CO-OR^{6}$,

-CH=C(R^{10})-CO-O-(C_1 - C_4 -Alkylen)-CO-OR⁶,

-CH= $C(R^{10})$ -CO- $N(R^7)R^8$, Formyl, -CO- R^6 ,

 $\begin{array}{l} -C\,(R^8) = & N \cdot OR^{15}\,, \quad X^1 \cdot (C_1 \cdot C_4 \cdot Alkylen) \cdot C\,(R^8) = & N \cdot OR^{15}\,, \\ -CH = & C\,(R^{10}) \cdot C\,(R^8) = & N \cdot OR^{15}\,, \quad -CH\,(C_1 \cdot C_6 \cdot Alkoxy)_2\,, \quad -N\,(R^{16})\,R^{17}\,, \\ -N\,(R^{16}) \cdot & SO_2 \cdot (C_1 \cdot C_6 \cdot Alkyl)\,, \quad -N\,(R^{16}) \cdot CO \cdot (C_1 \cdot C_6 \cdot Alkyl)\,, \\ -Chlorsulfonyl\,, \quad Hydroxysulfonyl \quad oder \quad -SO_2 \cdot N\,(R^{18})\,R^{19}\,; \end{array}$

5

- Wasserstoff, $C_1 \cdot C_6 \cdot Alkyl$, $C_1 \cdot C_6 \cdot Halogenalkyl$, $C_3 \cdot C_6 \cdot Alkenyl$, $C_3 \cdot C_6 \cdot Alkinyl$, $C_3 \cdot C_6 \cdot Cycloalkyl$, $C_1 \cdot C_6 \cdot Alkoxy \cdot C_1 \cdot C_6 \cdot alkyl$ oder $3 \cdot Oxetanyl$;
- 10 R⁷ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
 - Wasserstoff, Hydroxy, $C_1 \cdot C_6 \cdot Alkyl$, Hydroxycarbonyl $\cdot C_1 \cdot C_6 \cdot alkyl$, $(C_1 \cdot C_6 \cdot Alkoxy)$ carbonyl $\cdot C_1 \cdot C_6 \cdot alkyl$, $C_1 \cdot C_6 \cdot Alkoxy$, $C_1 \cdot C_6 \cdot Halogenalkoxy$, Phenyl $\cdot C_1 \cdot C_6 \cdot alkoxy$, $C_3 \cdot C_6 \cdot Alkenyloxy$ oder $C_3 \cdot C_6 \cdot Alkinyloxy$ oder
 - R^7 und R^8 zusammen eine Tetra- oder Pentamethylenkette, die einen $(C_1\text{-}C_6\text{-}Alkoxy)$ carbonylrest tragen kann;
- 20 R⁹ Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl;
 - R¹⁰ Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₆-Alkyl;

25

- R11-R14 unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C6-Alkyl oder (C1-C6-Alkoxy)carbonyl;
- Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl-C₁-C₆-alkyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl;
 - R16 Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl;
- Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Hydroxycarbonyl-C₁-C₆-alkyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy;
 - R¹⁸ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;
- 40 R^{19} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxycarbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, $(C_1$ - C_6 -Alkoxy)carbonyl- C_1 - C_6 -alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy oder
 - R^{18} und R^{19} zusammen eine Tetra- oder Pentamethylenkette, die einen (C_1 - C_6 -Alkoxy)carbonylrest tragen kann;
- 45 $X^1 \cdot X^3$ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,



sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze der Verbindungen I mit \mathbb{R}^6 = Wasserstoff.

Außerdem betrifft die Erfindung

- 5 die Verwendung der Verbindungen I als Herbizide oder zur Desikkation/Defoliation von Pflanzen,
 - herbizide Mittel und Mittel zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen, welche die Verbindungen I als wirksame Substanzen enthalten,
- 10 Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs und zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen mit den Verbindungen I,
 - Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I und von herbiziden Mitteln und Mitteln zur Desikkation und/oder
- Defoliation von Pflanzen unter Verwendung der Verbindungen I sowie
 - Zwischenprodukte der Formeln IIa, V und VI.

In der WO 95/02580 wird eine Vielzahl von herbidzid wirksamen 20 2-Phenylpyridinen beschrieben. Unter die dortige allgemeine Formel fallen auch einige der vorliegenden Verbindungen I mit $R^1 = C_1 \cdot C_4 \cdot Alkylthio$.

Gegenstand der WO 94/05153 sind herbizid wirksame Benzolverbin-25 dungen, die u.a. auch einen durch Halogen und Methylthio substituierten Pyridinring tragen können. Das spezielle Substitutionsmuster der vorliegenden 2-Phenylpyridine ist dieser Druckschrift jedoch nicht zu entnehmen.

30 In DE-A 19 500 760, DE-A 19 500 758 und DE-A 19 500 911 werden bereits bestimmte substituierte 2-Phenylpyridine vom Typ der Verbindungen I mit Mercapto, $C_1 \cdot C_4 \cdot Alkylthio$, $C_1 \cdot C_4 \cdot Alkylsulfinyl oder <math>C_1 \cdot C_4 \cdot Alkylsulfonyl$ in 5-Position des Pyridinringes als herbizide und desikkante/defoliante Wirkstoffe beschrieben.

Die herbizide Wirkung der bekannten Verbindungen bezüglich der Schadpflanzen ist jedoch nicht immer voll befriedigend. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, neue herbizid wirksame Verbindungen bereitzustellen, mit denen sich unerwünschte

40 Pflanzen besser als bisher gezielt bekämpfen lassen. Die Aufgabe erstreckt sich auch auf die Bereitstellung neuer desikkant/ defoliant wirksamer Verbindungen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten substituierten 2-Phenyl-45 pyridine der Formel I mit herbizider Wirkung sowie neue Zwischenprodukte V und VI zu deren Herstellung gefunden.

Ferner wurden herbizide Mittel gefunden, die die Verbindungen I enthalten und eine sehr gute herbizide Wirkung besitzen. Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs mit den Verbindungen I gefunden.

Des weiteren wurde gefunden, daß die Verbindungen I auch zur Defoliation/Desikkation von Pflanzenteilen geeignet sind, wofür Kulturpflanzen wie Baumwolle, Kartoffel, Raps, Sonnenblume, Soja10 bohne oder Ackerbohnen, insbesondere Baumwolle und Kartoffel, in Betracht kommen. Diesbezüglich wurden Mittel zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen, Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen mit den Verbindungen I gefunden.

15

Die Verbindungen der Formel I können je nach Substitutionsmuster ein oder mehrere Chiralitätszentren enthalten und liegen dann als Enantiomeren- oder Diastereomerengemische vor. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomere oder Diastereomere 20 als auch deren Gemische.

Die substituierten 2-Phenylpyridine I mit R⁶ = Wasserstoff können in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt. Im 25 allgemeinen kommen die Salze von solchen Basen in Betracht, bei denen die herbizide Wirkung im Vergleich zu der freien Verbindung I nicht negativ beeinträchtigt ist.

Als Salze eignen sich besonders diejenigen der Alkalimetalle, vorzugsweise Natrium- und Kaliumsalze, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium- und Magnesiumsalze, die der Übergangsmetalle, vorzugsweise Zink- und Eisensalze, sowie Ammoniumsalze, bei denen das Ammoniumion gewünschtenfalls ein bis vier C1-C4-Alkyl-, Hydroxy-C1-C4-alkylsubstituenten und/oder einen Phenyl- oder Benzylsubstituenten tragen kann, vorzugsweise Diisopropylammonium-, Tetramethylammonium-, Tetrabutylammonium-, Trimethylbenzylammonium- und Trimethyl-(2-hydroxyethyl)-ammonium-salze, des weiteren Phosphoniumsalze, Sulfoniumsalze wie vorzugsweise Tri-(C1-C4-alkyl)sulfonium-salze, und Sulfoxoniumsalze wie

Die für die Substituenten R¹ und R⁴ bis R¹⁹ oder als Reste an einem Phenylring oder an Tetra- oder Pentamethylen genannten organischen Molekülteile stellen Sammelbegriffe für individuelle 45 Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar. Sämtliche Kohlenstoffketten, also alle Alkyl-, Halogenalkyl-, Phenylalkyl-, Alkylen-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Phenylalkoxy-, Alkylthio-,

Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, Hydroxycarbonylalkyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylamino-, Alkenyl-, Alkinyl-, Alkenyloxy- und Alkinyloxy-Teile können geradkettig oder verzweigt sein. Halogenierte Substituenten tragen vorzugsweise ein bis fünf 5 gleiche oder verschiedene Halogenatome.

Die Bedeutung Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Fluor oder Chlor.

10 Ferner stehen beispielsweise:

- C₁-C₆-Alkyl für: C₁-C₄-Alkyl wie CH₃, C₂H₅, n-Propyl, CH(CH₃)₂, n-Butyl, CH(CH₃)-C₂H₅, CH₂-CH(CH₃)₂ und C(CH₃)₃, oder z.B. n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethyl-
- 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl,
 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,
- 1,1,2-Trimethylpropy1, 1,2,2-Trimethylpropy1, 1-Ethyl1-methylpropy1 oder 1-Ethyl-2-methylpropy1, insbesondere für
 CH₃, C₂H₅, n-Propy1, CH(CH₃)₂, n-Butyl, C(CH₃)₃, n-Pentyl oder
 n-Hexyl;
- 25 C₁-C₆-Halogenalkyl für: einen C₁-C₆-Alkylrest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. CH₂F, CHF₂, CF₃, CH₂Cl, CH(Cl)₂, C(Cl)₃, CHFCl, CF(Cl)₂, CF₂Cl, CF₂Br, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Iodethyl,
- 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 1,2-Dichlorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, C₂F₅, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl,
- 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 2,2,3,3,3-Penta-fluorpropyl, CF₂-C₂F₅, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl, Nonafluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl, 5-Iodpentyl,
- 5,5,5-Trichlorpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl, 6-Bromhexyl, 6-Iodhexyl, 6,6,6-Trichlorhexyl oder Dodecafluorhexyl, insbesondere für CH₂F, CHF₂, CF₃, CH₂Cl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 1,2-Dichlorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl oder C₂F₅;

Phenyl-C₁-C₆-alkyl für: z.B. Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylprop-1-yl, 2-Phenylprop-1-yl, 3-Phenylprop-1-yl, 1-Phenylbut-1-yl, 2-Phenylbut-1-yl, 3-Phenylbut-1-yl, 4-Phenylbut-1-yl, 1-Phenylbut-2-yl, 2-Phenylbut-2-yl, 3-Phenylbut-2-yl, 4-Phenylbut-2-yl, 1-(Benzyl)-eth-1-yl, 1-(Benzyl)-1-(methyl)-eth-1-yl, 1-(Benzyl)-prop-1-yl oder 2-Phenyl-hex-6-yl, insbesondere für Benzyl oder 2-Phenyl-ethyl;

- 10 C₃-C₆-Cycloalkyl für: Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, insbesondere für Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
- C₁-C₄-Alkylen für: -CH₂-, -CH(CH₃)-, 1,2-Ethylen,
 1,1-Propylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, -C(CH₃)₂-,
 1,1-Butylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen,
 2,2-Butylen, 2,3-Butylen, 2-Methyl-1,1-propylen,
 2-Methyl-1,2-propylen oder 2-Methyl-1,3-propylen,
 vorzugsweise für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen,
 1,1-Propylen oder 2,2-Propylen;

- C₁-C₆-Alkoxy für: z.B. OCH₃, OC₂H₅, n-Propoxy, OCH(CH₃)₂, n-Butoxy, OCH(CH₃) C₂H₅, OCH₂-CH(CH₃)₂, OC(CH₃)₃, n-Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1.1-Dimethyl-propoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, n-Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy,
- 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy oder 1-Ethyl-2-methylpropoxy, insbesondere OCH₃, OC₂H₅, OCH(CH₃)₂ oder OC(CH₃)₃;
- C₁-C₆-Halogenalkoxy für: C₁-C₆-Alkoxy wie vorstehend genannt,
 das partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. OCH₂F, OCH₂C, OCH₃, OCH₂Cl, OCH(Cl)₂, OC(Cl)₃, OCHFCl, OCF(Cl)₂, OCF₂Cl, OCF₂Br, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Bromethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluor-
- ethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, OC₂F₅, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 3,3,3-Trifluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy,
- 45 2,2,3,3,3-Pentafluorpropoxy, $OCF_2-C_2F_5$, $1-(CH_2F)-2-fluorethoxy$, $1-(CH_2C1)-2-chlorethoxy$, $1-(CH_2Br)-2-bromethoxy$, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutoxy, Nonafluorbutoxy,



5-Fluorpentoxy, 5-Chlorpentoxy, 5-Brompentoxy, 5-Iodpentoxy, Undecafluorpentoxy, 6-Fluorhexoxy, 6-Chlorhexoxy, 6-Bromhexoxy oder Dodecafluorhexoxy;

- 5 Phenyl-C₁-C₆-alkoxy fūr: z.B. Benzyloxy, 1-Phenylethoxy,
 2-Phenylethoxy, 1-Phenylprop-1-yloxy, 2-Phenylprop-1-yloxy,
 3-Phenylprop-1-yloxy, 1-Phenylbut-1-yloxy, 2-Phenylbut-1-yloxy, 3-Phenylbut-1-yloxy, 4-Phenylbut-1-yloxy, 1-Phenylbut2-yloxy, 2-Phenylbut-2-yloxy, 3-Phenylbut-2-yloxy, 4-Phenylbut-2-yloxy, 1-(Benzyl)-eth-1-yloxy, 1-(Benzyl)-1-(methyl)eth-1-yloxy, 1-(Benzyl)-prop-1-yloxy oder 2-Phenyl-hex-6-yloxy, insbesondere für Benzyloxy oder 2-Phenylethoxy;
- C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl für: durch C₁-C₆-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiertes C₁-C₆-Alkyl, also z.B. für CH₂OCH₃, CH₂OC₂H₅, CH₂OCH₂-C₂H₅, CH₂OCH(CH₃)₂, CH₂OCH₂CH₂-C₂H₅, (1-Methylpropoxy)methyl, (2-Methylpropoxy)methyl, CH₂OC (CH₃)₃, CH₂O(CH₂)₃-C₂H₅, CH₂O(CH₂)₄-C₂H₅, CH(CH₃)OCH₃, CH(CH₃)OC₂H₅, CH₂CH₂OCH₃, CH₂CH₂OCH₂-C₂H₅, CH₂CH₂OCH(CH₃)₂,
- 20 CH₂CH₂OCH₂CH₂-C₂H₅, 2-(1-Methylpropoxy)ethyl, 2-(2-Methyl-propoxy)ethyl, CH₂CH₂OC(CH₃)₃, CH₂CH₂O(CH₂)₃-C₂H₅, CH₂CH₂O(CH₂)₄-C₂H₅, 2-(OCH₃)propyl, 2-(OC₂H₅)propyl, 2-(OCH₂-C₂H₅)propyl, 2-(OCH₂-C₂H₅)-propyl, 2-(1-Methylpropoxy)propyl, 2-(2-Methylpropoxy)propyl,
- 2-[OC(CH₃)₃]propyl, 3-(OCH₃)propyl, 3-(OC₂H₅)propyl, 3-(OCH₂-C₂H₅)propyl, 3-[OCH(CH₃)₂]propyl, 3-(OCH₂CH₂-C₂H₅)propyl, 3-(1-Methylpropoxy)propyl, 3-(2-Methylpropoxy)propyl, 3-[OC(CH₃)₃]propyl, 3-[O(CH₂)₃-C₂H₅]propyl, 3-[O(CH₂)₄-C₂H₅]propyl, 2-(OCH₃)butyl, 2-(OC₂H₅)butyl,
- $\begin{array}{lll} 30 & 2-(OCH_2-C_2H_5)\,butyl\,, \; 2-[OCH(CH_3)_2]\,butyl\,, \; 2-(OCH_2CH_2-C_2H_5)\,-\\ & butyl\,, \; 2-(1-Methylpropoxy)\,butyl\,, \; 2-(2-Methylpropoxy)\,butyl\,,\\ & 2-[OC(CH_3)_3]\,butyl\,, \; 3-(OCH_3)\,butyl\,, \; 3-(OC_2H_5)\,butyl\,,\\ & 3-(OCH_2-C_2H_5)\,butyl\,, \; 3-[OCH(CH_3)_2]\,butyl\,, \; 3-(OCH_2CH_2-C_2H_5)\,-\\ & butyl\,, \; 3-(1-Methylpropoxy)\,butyl\,, \; 3-(2-Methylpropoxy)\,butyl\,, \end{array}$
- 5-[OCH(CH₃)₂] pentyl, 5-(OCH₂CH₂-C₂H₅) pentyl, 5-(1-Methyl-propoxy) pentyl, 5-(2-Methylpropoxy) pentyl, 5-[OC(CH₃)₃] pentyl, 5-[O(CH₂)₃-C₂H₅] pentyl, 5-[O(CH₂)₄-C₂H₅] pentyl, 6-(OCH₃) hexyl, 6-(OCH₂C₂H₅) hexyl, 6-[OCH(CH₃)₂] hexyl, 6-(OCH₂CH₂-C₂H₅) hexyl, 6-(1-Methylpropoxy) hexyl, 6-(2-Methyl-propoxy) hexyl, 6-[OC(CH₃)₃] hexyl, 6-[OC(CH₃)₃] hexyl, 6-[OC(CH₃)₃] hexyl, 6-[OC(CH₃)₃-C₃H₅] hexyl, oder
- 45 propoxy) hexyl, $6-[OC(CH_3)_3]$ hexyl, $6-[O(CH_2)_3-C_2H_5]$ hexyl oder $6-[O(CH_2)_4-C_2H_5]$ hexyl, insbesondere für CH_2OCH_3 , $CH(CH_3)OCH_3$, $CH_3CH_2OCH_3$ oder $CH(CH_3)CH_2OCH_3$;

- Hydroxycarbonyl-C₁-C₆-alkyl für: z.B. CH₂COOH, CH(CH₃)COOH,
 CH₂CH₂COOH, 1-(COOH)prop-1-yl, 2-(COOH)prop-1-yl,
 3-(COOH)prop-1-yl, 1-(COOH)but-1-yl, 2-(COOH)but-1-yl,
 3-(COOH)but-1-yl, 4-(COOH)but-1-yl, 1-(COOH)but-2-yl,
 2-(COOH)but-2-yl, 3-(COOH)but-2-yl, 4-(COOH)but-2-yl,
 1-(CH₂COOH)eth-1-yl, 1-(CH₂COOH)-1-(CH₃)-eth-1-yl,
 1-(CH₂COOH)prop-1-yl, 5-(COOH)pent-1-yl oder
 6-(COOH)hex-1-yl;

- (C₁-C₆-Alkoxy) carbonyl für: COOCH₃, COOC₂H₅, n-Propoxy-10 carbonyl, OCH(CH3)2, n-Butoxycarbonyl, 1-Methylpropoxycarbonyl, 2-Methylpropoxycarbonyl, OC(CH₃)₃, n-Pentoxycarbonyl, 1-Methylbutoxycarbonyl, 2-Methylbutoxycarbonyl, 3-Methylbutoxycarbonyl, 2,2-Dimethylpropoxycarbonyl, 1-Ethylpropoxycarbonyl, n-Hexoxycarbonyl, 1,1-Dimethylpropoxy-15 carbonyl, 1,2-Dimethylpropoxycarbonyl, 1-Methylpentoxycarbonyl, 2-Methylpentoxycarbonyl, 3-Methylpentoxycarbonyl, 4-Methylpentoxycarbonyl, 1,1-Dimethylbutoxycarbonyl, 1,2-Dimethylbutoxycarbonyl, 1,3-Dimethylbutoxycarbonyl, 2,2-Dimethylbutoxycarbonyl, 2,3-Dimethylbutoxycarbonyl, 3,3-Di-20 methylbutoxycarbonyl, 1-Ethylbutoxycarbonyl, 2-Ethylbutoxycarbonyl, 1,1,2-Trimethylpropoxycarbonyl, 1,2,2-Trimethylpropoxycarbonyl, 1-C₂H₅-1-CH₃-propoxycarbonyl oder
- carbonyl, 1,1,2-Trimethylpropoxycarbonyl, 1,2,2-Trimethylpropoxycarbonyl, 1-C₂H₅-1-CH₃-propoxycarbonyl oder
 1-C₂H₅-2-CH₃-propoxycarbonyl, insbesondere für COOCH₃,
 COOC₂H₅ oder COOC(CH₃)₃;
 - (C₁-C₆-Alkoxy) carbonyl-C₁-C₆-alkyl für: durch (C₁-C₆-Alkoxy) carbonyl wie vorstehend genannt substituiertes C₁-C₆-Alkyl, also z.B. für CH₂COOCH₃, CH₂COOC₂H₅, CH₂COOCH₂-C₂H₅,
- 20 CH₂COOCH(CH₃)₂, CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅, (1-Methylpropoxycarbonyl) methyl, (2-Methylpropoxycarbonyl) methyl, CH₂COOC(CH₃)₃, CH₂COO(CH₂)₃-C₂H₅, CH₂COO(CH₂)₄-C₂H₅, CH(CH₃)COOCH₃, CH(CH₃)COOC₂H₅, CH₂CH₂COOCH₃, CH₂CH₂COOC₂H₅, CH₂CH₂COOCH₂-C₂H₅, CH₂CH₂COOCH(CH₃)₂, CH₂CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅, 2-(1-Methylpropoxy-CH₂CH₂COOCH(CH₃)₂, CH₂CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅, 2-(1-Methylpropoxy-CH₂CH₂COOCH(CH₃)₂, CH₂CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅, 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅, 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂COOCH₂CH₂-C₂H₅), 2-(1-Methylpropoxy-CH₂COOCH₂CH₂-C₂COOCH₂CH₂COOCH₂CH₂-C₂COOCH₂CH₂COOCH
- 35 carbonyl)ethyl, 2-(2-Methylpropoxycarbonyl)ethyl, $CH_2CH_2COOC(CH_3)_3$, $CH_2CH_2COO(CH_2)_3-C_2H_5$, $CH_2CH_2COO(CH_2)_4-C_2H_5$, $2-(COOCH_3)propyl$, $2-(COOC_2H_5)propyl$, $2-(COOCH_2-C_2H_5)propyl$, $2-(COOCH_2-C_$
- 40 2-[COOC(CH₃)₃]propyl, 3-(COOCH₃)propyl, 3-(COOC₂H₅)propyl, 3-(COOCH₂-C₂H₅)propyl, 3-(COOCH(CH₃)₂]propyl,
 - 3-(COOCH₂CH₂-C₂H₅)propyl, 3-(1-Methylpropoxycarbonyl)propyl,
 - 3-(2-Methylpropoxycarbonyl)propyl, 3-[COOC(CH₃)₃]propyl,
 - $3-[COO(CH_2)_3-C_2H_5]$ propy1, $3-[COO(CH_2)_4-C_2H_5]$ propy1,
- 45 2-(COOCH₃)butyl, 2-(COOC₂H₅)butyl, 2-(COOCH₂-C₂H₅)butyl, 2-[COOCH(CH₃)₂)butyl, 2-(COOCH₂CH₂-C₂H₅)butyl, 2-(1-Methyl-propoxycarbonyl)butyl, 2-(2-Methylpropoxycarbonyl)butyl,

```
2-[COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]buty1, 3-(COOCH<sub>3</sub>)buty1, 3-(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)buty1,
            3-(COOCH_2-C_2H_5) buty1, 3-[COOCH(CH_3)_2] buty1,
            3-(COOCH_2CH_2-C_2H_5) butyl, 3-(1-Methylpropoxycarbonyl) butyl,
            3-(2-Methylpropoxycarbonyl)butyl, 3-[COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]butyl,
            4-(COOCH_3)butyl, 4-(COOC_2H_5)butyl, 4-(COOCH_2-C_2H_5)butyl,
  5
            4-[COOCH(CH_3)_2] butyl, 4-(COOCH_2CH_2-C_2H_5) butyl, 4-(1-Methyl-COOCH_2CH_3)
            propoxycarbonyl)butyl, 4-(2-Methylpropoxycarbonyl)butyl,
            4-[COOC(CH_3)_3]butyl, 4-[COO(CH_2)_3-C_2H_5]butyl,
            4-[COO(CH_2)_4-C_2H_5] buty1, 5-(COOCH_3) penty1, 5-(COOC_2H_5) penty1,
            5-(COOCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) pentyl, 5-[COOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) pentyl,
 10
            5-(COOCH2CH2-C2H5)pentyl, 5-(1-Methylpropoxycarbonyl)pentyl,
            5-(2-Methylpropoxycarbonyl)pentyl, 5-[COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]pentyl,
           5-[COO(CH_2)_3-C_2H_5] pentyl, 5-[COO(CH_2)_4-C_2H_5] pentyl,
           6-(COOCH_3)hexy1, 6-(COOC_2H_5)hexy1, 6-(COOCH_2-C_2H_5)hexy1,
           6-[COOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]hexyl, 6-(COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)hexyl, 6-(1-Methyl-
15
           propoxycarbonyl)hexyl, 6-(2-Methylpropoxycarbonyl)hexyl,
           6-[COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]hexyl, 6-[COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]hexyl oder
           6-[COO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] hexyl, insbesondere für CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>,
           CH<sub>2</sub>COOCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder CH (CH<sub>3</sub>) COOCH<sub>3</sub>;
20
           (C_1-C_6-A) carbonyl-C_1-C_6-A koxy für: durch (C_1-C_6-A) koxy)-
           carbonyl wie vorstehend genannt substituiertes C_1-C_6-Alkoxy,
           also z.B. für OCH2COOCH3, OCH2COOC2H5, OCH2COOCH2-C2H5,
           OCH_2COOCH(CH_3)_2, OCH_2COOCH_2CH_2-C_2H_5, (1-Methylpropoxycarbonyl)-
25
           methoxy, (2-Methylpropoxycarbonyl) methoxy, OCH2COOC(CH3)3,
           OCH2COO (CH2) 3-C2H5, OCH2COO (CH2) 4-C2H5, OCH (CH3) COOCH3,
           OCH (CH<sub>3</sub>) COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,
           OCH2CH2COOCH2-C2H5, OCH2CH2COOCH(CH3)2, OCH2CH2COOCH2CH2-C2H5,
           2-(1-Methylpropoxycarbonyl)ethoxy, 2-(2-Methylpropoxy-
30
           carbonyl)ethoxy, OCH2CH2COOC(CH3)3, OCH2CH2COO(CH2)3-C2H5,
           OCH_2CH_2COO(CH_2)_4-C_2H_5, 2-(COOCH<sub>3</sub>) propoxy, 2-(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) propoxy,
           2-(COOCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) propoxy, 2-[COOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] propoxy,
           2-(COOCH2CH2-C2H5)propoxy, 2-(1-Methylpropoxycarbonyl)propoxy,
           2-(2-Methylpropoxycarbonyl)propoxy, 2-[COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]propoxy,
35
           3-(COOCH<sub>3</sub>)propoxy, 3-(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)propoxy, 3-(COOCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)propoxy,
           3-[COOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] propoxy, 3-(COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) propoxy,
          3-(1-Methylpropoxycarbonyl)propoxy, 3-(2-Methylpropoxy-
          carbonyl)propoxy, 3-[COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]propoxy,
          3-[COO(CH_2)_3-C_2H_5] propoxy, 3-[COO(CH_2)_4-C_2H_5] propoxy,
40
          2-(COOCH<sub>3</sub>)butoxy, 2-(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)butoxy, 2-(COOCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)butoxy,
```

3-(COOCH₂CH₂-C₂H₅)butoxy, 3-(1-Methylpropoxycarbonyl)butoxy,
3-(2-Methylpropoxycarbonyl)butoxy, 3-[COOC(CH₃)₃]butoxy,
4-(COOCH₃)butoxy, 4-(COOC₂H₅)butoxy, 4-(COOCH₂-C₂H₅)butoxy,

4-[COOCH(CH₃)₂]butoxy, 4-(COOCH₂CH₂-C₂H₅)butoxy, 4-(1-Methylpropoxycarbonyl)butoxy, 4-(2-Methylpropoxycarbonyl)butoxy, $4-[COOC(CH_3)_3]$ butoxy, $4-[COO(CH_2)_3-C_2H_5]$ butoxy, 4-[COO(CH₂)₄-C₂H₅] butoxy, 5-(COOCH₃) pentoxy, 5-(COOC₂H₅) pentoxy, $5-(COOCH_2-C_2H_5)$ pentoxy, $5-[COOCH(CH_3)_2]$ pentoxy, 5 5- $(COOCH_2CH_2-C_2H_5)$ pentoxy, 5-(1-Methylpropoxycarbonyl) pentoxy, 5-(2-Methylpropoxycarbonyl)pentoxy, 5-[COOC(CH₃)₃]pentoxy, 5-[COO(CH₂)₃-C₂H₅] pentoxy, 5-[COO(CH₂)₄-C₂H₅] pentoxy, 6-(COOCH₃) hexoxy, 6-(COOC₂H₅) hexoxy, 6-(COOCH₂-C₂H₅) hexoxy, 6-[COOCH(CH₃)₂] hexoxy, 6-(COOCH₂CH₂-C₂H₅) hexoxy, 6-(1-Methyl-10 propoxycarbonyl) hexoxy, 6-(2-Methylpropoxycarbonyl) hexoxy, 6-[COOC(CH₃)₃]hexoxy, 6-[COO(CH₂)₃-C₂H₅]hexoxy oder 6-[COO(CH₂)₄-C₂H₅]hexoxy, insbesondere für OCH₂COOCH₃, OCH₂COOCH(CH₃)₂, OCH(CH₃)COOCH₃ oder OCH₂CH₂COOCH₃;

- C₁-C₆-Alkylthio für: z.B. SCH₃. SC₂H₅, n-Propylthio, SCH(CH₃)₂, n-Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio, SC(CH₃)₃, n-Pentylthio, 1-Methylbutylthio, 2-Methylbutylthio, 3-Methylbutylthio, 2,2-Dimethylpropylthio, 1-Ethylpropylthio, n-Hexylthio, 1,1-Dimethylpropylthio, 1,2-Dimethylpropylthio,
- n-Hexylthio, 1,1-Dimethylpropylthio, 1,2-Dimethylpropylthio, 1-Methylpentylthio, 2-Methylpentylthio, 3-Methylpentylthio, 4-Methylpentylthio, 1,1-Dimethylbutylthio, 1,2-Dimethylbutylthio, 2,3-Dithio, 1,3-Dimethylbutylthio, 2,2-Dimethylbutylthio, 2,3-Dimethylbutylthio, 1-Ethylbutylthio, 2,3-Dimethylbutylthio, 1,2,2-Trimethylpropylthio, 1,2,2-Tri
- 25 2-Ethylbutylthio, 1,1,2-Trimethylpropylthio, 1,2,2-Trimethylpropylthio, 1-Ethyl-1-methylpropylthio oder 1-Ethyl-2-methylpropylthio, insbesondere für SCH₃ oder SC₂H₅;
- C₁-C₆-Halogenalkylthio für: einen C₁-C₆-Alkylthiorest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. für SCH₂F, SCH₇, SCF₃, SCH₂Cl, SCH(Cl)₂, SC(Cl)₃, SCHFCl, SCF(Cl)₂, SCF₂Cl, SCF₂Br, 2-Fluorethylthio, 2-Chlorethylthio, 2-Bromethylthio, 2-Iodethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2-Chlore-2-
- 2.2.2-Trifluorethylthio, 2.2.2-Trichlorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2.2-difluorethylthio, 2.2-Dichlor-2-fluorethylthio, SC₂F₅, 2-Fluorpropylthio, 3-Fluorpropylthio, 2-Chlorpropylthio, 3-Chlorpropylthio, 2-Brompropylthio, 3-Brompropylthio, 2,2-Difluorpropylthio, 2,3-Difluorpropyl-
- thio, 2,3-Dichlorpropylthio, 3,3,3-Trifluorpropylthio, 3,3,3-Trichlorpropylthio, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylthio, Heptafluorpropylthio, 1-(CH₂F)-2-fluorethylthio, 1-(CH₂Cl)-2-chlorethylthio, 1-(CH₂Br)-2-bromethylthio,
- 4-Fluorbutylthio, 4-Chlorbutylthio, 4-Brombutylthio, 5-Fluorpentylthio, 5-Chlorpentylthio, 5-Brompentoxy, 5-Iodpentoxy,
 Undecafluorpentoxy, 6-Fluorhexylthio oder 6-Chlorhexylthio,
 - insbesondere für SCHF₂, SCF₃ oder SC(C1)₃;

oder SOC2H5;



- C₁-C₆-Alkylsulfinyl für: z.B. SOCH₃, SOC₂H₅, n-Propylsulfinyl, SOCH(CH₃)₂, n-Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl, SOC(CH₃)₃, n-Pentylsulfinyl, 1-Methylbutylsulfinyl, Sulfinyl, 2-Methylbutylsulfinyl, 3-Methylbutylsulfinyl, Soch and Society and Socie
- 5 2.2-Dimethylpropylsulfinyl, 1-Ethylpropylsulfinyl, n-Hexyl-sulfinyl, 1,1-Dimethylpropylsulfinyl, 1,2-Dimethylpropyl-sulfinyl, 1-Methylpentylsulfinyl, 2-Methylpentylsulfinyl, 3-Methylpentylsulfinyl, 4-Methylpentylsulfinyl, 1,1-Dimethylbutylsulfinyl, 1,2-Dimethylbutylsulfinyl, 1,3-Dimethylbutyl-
- sulfinyl, 2,2-Dimethylbutylsulfinyl, 2,3-Dimethylbutylsulfinyl, 3,3-Dimethylbutylsulfinyl, 1-Ethylbutylsulfinyl,
 2-Ethylbutylsulfinyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfinyl,
 1,2,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfinyl
 oder 1-Ethyl-2-methylpropylsulfinyl, insbesondere für SOCH₃
 - C₁-C₆-Alkylsulfonyl für: z.B. SO₂CH₃, SO₂C₂H₅, n-Propylsulfonyl, SO₂CH(CH₃)₂, n-Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, SO₂C(CH₃)₃, n-Pentylsulfonyl, SO₂C(CH₃)₃, n-Pentyl-
- sulfonyl, 1-Methylbutylsulfonyl, 2-Methylbutylsulfonyl, 3-Methylbutylsulfonyl, 2,2-Dimethylpropylsulfonyl, 1-Ethylpropylsulfonyl, n-Hexylsulfonyl, 1,1-Dimethylpropylsulfonyl, 1,2-Dimethylpropylsulfonyl, 1-Methylpentylsulfonyl, 2-Methylpentylsulfonyl, 3-Methylpentylsulfonyl, 4-Methylpentyl-
- sulfonyl, 1,1-Dimethylbutylsulfonyl, 1,2-Dimethylbutylsulfonyl, 1,3-Dimethylbutylsulfonyl, 2,2-Dimethylbutylsulfonyl, 2,3-Dimethylbutylsulfonyl, 3,3-Dimethylbutylsulfonyl, 1-Ethylbutylsulfonyl, 2-Ethylbutylsulfonyl,
 1,1,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfonyl,
- 1-Ethyl-1-methylpropylsulfonyl oder 1-Ethyl-2-methylpropylsulfonyl, insbesondere für SO₂CH₃ oder SO₂C₂H₅;
 - C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl für: z.B. H₃C-NHSO₂-, H₅C₂-NHSO₂-, n-Propyl-NHSO₂-, (CH₃)₂CH-NHSO₂-, n-Butyl-NHSO₂-, 1-Methyl-
- propyl-NHSO₂-, 2-Methylpropyl-NHSO₂-, (CH₃)₃C-NHSO₂-, n-Pentyl-NHSO₂-, 1-Methylbutyl-NHSO₂-, 2-Methylbutyl-NHSO₂-, 3-Methylbutyl-NHSO₂-, 2,2-Dimethylpropyl-NHSO₂-, 1-Ethyl-propyl-NHSO₂-, n-Hexyl-NHSO₂-, 1,1-Dimethylpropyl-NHSO₂-, 1,2-Dimethylpropyl-NHSO₂-, 1-Methylpentyl-NHSO₂-, 2-Methyl-
- pentyl-NHSO₂-, 3-Methylpentyl-NHSO₂-, 4-Methylpentyl-NHSO₂-, 1,1-Dimethylbutyl-NHSO₂-, 1,2-Dimethylbutyl-NHSO₂-, 1,3-Dimethylbutyl-NHSO₂-, 2,2-Dimethylbutyl-NHSO₂-, 2,3-Dimethylbutyl-NHSO₂-, 2,3-Dimethylbutyl-NHSO₂-, 1-Ethylbutyl-NHSO₂-, 2-Ethylbutyl-NHSO₂-, 1,1,2-Trimethylpropyl-NHSO₂-, 1,2,2-Tri-
- 45 methylpropyl-NHSO₂-, 1-Ethyl-1-methylpropyl-NHSO₂- oder 1-Ethyl-2-methylpropyl-NHSO₂-, insbesondere für H_3C -NHSO₂- oder H_5C_2 -NHSO₂-;

Di-(C₁-C₆-alkyl)aminosulfonyl für: z.B. (CH₃)₂N-SO₂-, $(C_2H_5)_2N-SO_2-$, N,N-Dipropylamino-SO₂-, N,N-Di(1-methylethyl)amino-SO₂-, N,N-Dibutylamino-SO₂-, N,N-Di(1-methylpropyl)amino-SO2-, N,N-Di(2-methylpropyl)amino-SO2-, N, N-Di(1,1-dimethylethyl) amino- SO_2- , N-Ethyl-N-methyl-5 amino-SO₂-, N-Methyl-N-propylamino-SO₂-, N-Methyl-N-(1methylethyl)amino-SO2-, N-Butyl-N-methylamino-SO2-, N-Methyl-N-(1-methylpropyl) amino- SO_2- , N-Methyl-N-(2-methyl-N-)propyl) amino- SO_2 -, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylamino- SO_2 -, N-Ethyl-N-propylamino-SO₂-, N-Ethyl-N-(1-methylethyl)amino-10 SO₂-, N-Butyl-N-ethylamino-SO₂-, N-Ethyl-N-(1-methylpropyl)amino-SO₂-, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)amino-SO₂-, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino-SO₂-, N-(1-Methylethyl)-N-propylamino-SO₂-, N-Butyl-N-propylamino-SO₂-, N-(1-Methylpropyl)-Npropylamino-SO₂-, N-(2-Methylpropyl)-N-propylamino-SO₂-, 15 methylethyl) amino- SO_2 -, N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino-SO₂-, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino-SO₂-, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)amino-SO₂-, N-Butyl-N-(1-methylpropyl) amino- SO_2- , N-Butyl-N-(2-methyl-20 propyl) amino- SO_2 -, N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl) amino- SO_2 -, N-(1-Methylpropy1)-N-(2-methylpropy1)amino-SO₂-, N-(1,1-Di-Methylpropy1)-N-(1,1-Di-Methylpropy1)methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino-SO₂- oder N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino- SO_2 -, insbesondere für $(CH_3)_2N-SO_2-$, $(C_2H_5)_2N-SO_2-$ oder $N-Ethyl-N-methylamino-SO_2-$; 25 C3-C6-Alkenyl für: z.B. Prop-1-en-1-yl, Allyl, 1-Methylethenyl, n-Buten-1-yl, n-Buten-2-yl, n-Buten-3-yl, 1-Methylprop-1-en-1-yl, 2-Methylprop-1-en-1-yl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, n-Penten-1-yl, n-Penten-2-yl, 30 n-Penten-3-yl, n-Penten-4-yl, 1-Methylbut-1-en-1-yl, 2-Methylbut-1-en-1-yl, 3-Methylbut-1-en-1-yl, 1-Methylbut-2-en-1-yl, 2-Methylbut-2-en-1-yl, 3-Methylbut-2-en-1-yl, 1-Methylbut-3-en-1-yl, 2-Methylbut-3-en-1-yl, 3-Methylbut-3-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-35 prop-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethylprop-1-en-2-yl, 1-Ethylprop-2-en-1-yl, n-Hex-1-en-1-yl, n-Hex-2-en-1-yl, n-Hex-3-en-1-yl, n-Hex-4-en-1-yl, n-Hex-5en-1-yl, 1-Methyl-pent-1-en-1-yl, 2-Methylpent-1-en-1-yl, 3-Methylpent-1-en-1-yl, 4-Methylpent-1-en-1-yl, 1-Methyl-40 pent-2-en-1-yl, 2-Methylpent-2-en-1-yl, 3-Methylpent-2-en-1-yl, 4-Methylpent-2-en-1-yl, 1-Methylpent-3-en-1-yl, 2-Methylpent-3-en-1-yl, 3-Methylpent-3-en-1-yl, 4-Methylpent-3-en-1-yl, 1-Methylpent-4-en-1-yl, 2-Methylpent-4-en-1-yl, 3-Methylpent-4-en-1-yl, 4-Methylpent-4-en-1-yl, 1,1-Di-45 methyl-but-2-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,2-Di-

45

```
methyl-but-3-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,3-Di-
       methyl-but-2-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,2-Di-
       methyl-but-3-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 2,3-Di-
       methyl-but-2-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 3,3-Di-
       methyl-but-1-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-
 5
       but-1-en-1-y1, 1-Ethylbut-2-en-1-y1, 1-Ethylbut-3-en-1-y1,
       2-Ethylbut-1-en-1-yl, 2-Ethylbut-2-en-1-yl, 2-Ethylbut-3-
       en-1-yl, 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-1-methyl-
       prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-2-methyl-prop-1-en-1-yl oder
       1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yl, insbesondere für Allyl;
10
       C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl für: z.B. Prop-1-in-1-yl, Propargyl, n-But-1-
       in-1-yl, n-But-1-in-3-yl, n-But-1-in-4-yl, n-But-2-in-1-yl,
       n-Pent-1-in-1-yl, n-Pent-1-in-3-yl, n-Pent-1-in-4-yl, n-Pent-
       1-in-5-yl, n-Pent-2-in-1-yl, n-Pent-2-in-4-yl, n-Pent-2-in-
15
       5-yl, 3-Methyl-but-1-in-3-yl, 3-Methyl-but-1-in-4-yl, n-Hex-
       1-in-1-yl, n-Hex-1-in-3-yl, n-Hex-1-in-4-yl, n-Hex-1-in-5-yl,
       n-Hex-1-in-6-yl, n-Hex-2-in-1-yl, n-Hex-2-in-4-yl, n-Hex-2-
       in-5-yl, n-Hex-2-in-6-yl, n-Hex-3-in-1-yl, n-Hex-3-in-2-yl,
       3-Methyl-pent-1-in-1-yl, 3-Methyl-pent-1-in-3-yl, 3-Methyl-
20
       pent-1-in-4-y1, 3-Methyl-pent-1-in-5-yl, 4-Methyl-pent-1-
       in-1-yl, 4-Methyl-pent-2-in-4-yl oder 4-Methyl-pent-2-in-
       5-yl, insbesondere für Propargyl;
       C3-C6-Alkenyloxy für: z.B. Prop-1-en-1-yloxy, Allyloxy,
25 -
       1-Methylethenyloxy, n-Buten-1-yloxy, n-Buten-2-yloxy,
       n-Buten-3-yloxy, 1-Methylprop-1-en-1-yloxy, 2-Methylprop-1-
       en-1-yloxy, 1-Methylprop-2-en-1-yloxy, 2-Methylprop-2-en-
       1-yloxy, n-Penten-1-yloxy, n-Penten-2-yloxy, n-Penten-3-yl-
       oxy, n-Penten-4-yloxy, 1-Methylbut-1-en-1-yloxy, 2-Methyl-
30
       but-1-en-1-yloxy, 3-Methylbut-1-en-1-yloxy, 1-Methylbut-2-
       en-1-yloxy, 2-Methylbut-2-en-1-yloxy, 3-Methylbut-2-en-1-yl-
       oxy, 1-Methylbut-3-en-1-yloxy, 2-Methylbut-3-en-1-yloxy,
       3-Methylbut-3-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yloxy,
       1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl-
35
       oxy, 1-Ethylprop-1-en-2-yloxy, 1-Ethylprop-2-en-1-yloxy,
       n-Hex-1-en-1-yloxy, n-Hex-2-en-1-yloxy, n-Hex-3-en-1-yloxy,
       n-Hex-4-en-1-yloxy, n-Hex-5-en-1-yloxy, 1-Methyl-pent-1-en-
       1-yloxy, 2-Methylpent-1-en-1-yloxy, 3-Methylpent-1-en-1-yl-
       oxy, 4-Methylpent-1-en-1-yloxy, 1-Methylpent-2-en-1-yloxy,
40
       2-Methylpent-2-en-1-yloxy, 3-Methylpent-2-en-1-yloxy,
       4-Methylpent-2-en-1-yloxy, 1-Methylpent-3-en-1-yloxy,
```

2-Methylpent-3-en-1-yloxy, 3-Methylpent-3-en-1-yloxy, 4-Methylpent-3-en-1-yloxy, 1-Methylpent-4-en-1-yloxy, 2-Methylpent-4-en-1-yloxy,

4-Methylpent-4-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy,

```
1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yloxy, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yloxy, 1-Ethylbut-1-en-1-yloxy, 1-Ethylbut-3-en-1-yloxy, 2-Ethylbut-3-en-1-yloxy, 2-Ethylbut-3-en-1-yloxy, 2-Ethylbut-3-en-1-yloxy, 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yloxy, 1-Ethyl-2-methyl-prop-1-en-1-yloxy oder 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yloxy, insbesondere für Allyloxy;
```

C₃-C₆-Alkinyloxy für: z.B. Prop-1-in-1-yloxy, Propargyloxy, n-But-l-in-1-yloxy, n-But-1-in-3-yloxy, n-But-1-in-4-yloxy, 15 n-But-2-in-1-yloxy, n-Pent-1-in-1-yloxy, n-Pent-1-in-3-yloxy, n-Pent-1-in-4-yloxy, n-Pent-1-in-5-yloxy, n-Pent-2-in-1-yloxy, n-Pent-2-in-4-yloxy, n-Pent-2-in-5-yloxy, 3-Methyl-but-1-in-3-yloxy, 3-Methyl-but-1-in-4-yloxy, n-Hex-1-in-1-yloxy, n-Hex-1-in-3-yloxy, n-Hex-1-in-4-yloxy, n-Hex-1-in-5-yloxy, 20 n-Hex-1-in-6-yloxy, n-Hex-2-in-1-yloxy, n-Hex-2-in-4-yloxy, n-Hex-2-in-5-yloxy, n-Hex-2-in-6-yloxy, n-Hex-3-in-1-yloxy, n-Hex-3-in-2-yloxy, 3-Methyl-pent-1-in-1-yloxy, 3-Methylpent-1-in-3-yloxy, 3-Methyl-pent-1-in-4-yloxy, 3-Methylpent-1-in-5-yloxy, 4-Methyl-pent-1-in-1-yloxy, 4-Methyl-25 pent-2-in-4-yloxy oder 4-Methyl-pent-2-in-5-yloxy, insbesondere für Propargyloxy.

Im Hinblick auf die Verwendung der substituierten 2-Phenyl-30 pyridine I als Herbizide und/oder als desikkant/defoliant wirksame Verbindungen haben die Variablen vorzugsweise folgende Bedeutungen, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination:

n Null;

35

- R1 C₁-C₆-Alkylsulfonyl, insbesondere SO₂CH₃;
- R2 Halogen, insbesondere Chlor;
- 40 R³ Wasserstoff, Fluor oder Chlor, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor, insbesondere Fluor;
 - R4 Cyano oder Halogen, besonders bevorzugt Cyano oder Chlor, insbesondere Chlor;

Wasserstoff, Nitro, Cyano, Hydroxylamino, C1-C6-Alkyl (insbesondere CH3), C1-C6-Halogenalkyl (insbesondere Halogenmethyl), -COCl, -CO-OR6, -CO-O-(C1-C4-Alkylen)-CO-OR6, -O-(C1-C4-Alkylen)-CO-OR6, -O-(C1-C4-Alkylen)-CO-O-(C1-C4-Alkylen)-CO-OR6, -OR9, Formyl, -CH=N-OR15 oder -NH2;

 $\label{eq:R6} \begin{array}{lll} \text{Wasserstoff, C_1-C_6-$Alkyl, C_3-C_6-$Alkenyl, C_3-C_6-$Alkinyl oder} \\ & C_1$-C_6-$Alkoxy-$C_1$-$C_6$-$alkyl; \end{array}$

10 R9 Wasserstoff, $C_1-C_6-Alkyl$, $C_3-C_6-Alkenyl$ oder $C_3-C_6-Alkinyl$; R15 $C_1-C_6-Alkyl$.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel Ia (\cap I mit n = Null; R^1 = Methylsulfonyl; R^2 und R^4 = Chlor; R^3 = Fluor), insbesondere die Verbindungen der Tabelle 1:

Tabelle 1

$$H_3C - SO_2 - C1 F$$

$$N - C1 F$$

$$C1 F$$

$$C1 F$$

$$C1 F$$

Nr. R ⁵ Ia.1 -H Ia.2 -F Ia.3 -C1 Ia.4 -Br Ia.5 -J Ia.6 -CN Ia.7 -CH ₃ Ia.8 -CH ₂ C1 Ia.9 -CHCl ₂ Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br Ia.12 -CHBr ₂	
Ia.2 -F Ia.3 -Cl Ia.4 -Br Ia.5 -J Ia.6 -CN Ia.7 -CH ₃ Ia.8 -CH ₂ Cl Ia.9 -CHCl ₂ Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br	
Ia.3 -Cl Ia.4 -Br Ia.5 -J Ia.6 -CN Ia.7 -CH ₃ Ia.8 -CH ₂ Cl Ia.9 -CHCl ₂ Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br	
Ia.4 -Br Ia.5 -J Ia.6 -CN Ia.7 -CH ₃ Ia.8 -CH ₂ C1 Ia.9 -CHCl ₂ Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br	
Ia.5 -J Ia.6 -CN Ia.7 -CH ₃ Ia.8 -CH ₂ Cl Ia.9 -CHCl ₂ Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br	
Ia.5 - G Ia.6 - CN Ia.7 - CH ₃ Ia.8 - CH ₂ Cl Ia.9 - CHCl ₂ Ia.10 - CCl ₃ Ia.11 - CH ₂ Br	
Ia.7 -CH ₃ Ia.8 -CH ₂ Cl Ia.9 -CHCl ₂ Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br	
Ia.8 -CH ₂ Cl Ia.9 -CHCl ₂ Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br	
25 Ia.9 -CHCl ₂ Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br	
Ia.10 -CCl ₃ Ia.11 -CH ₂ Br	
Ia.11 -CH ₂ Br	
Ia.12 -CHBr ₂	
30 Ia.13 -COC1	
Ia.14 -CO-OH	
Ia.15 -CO-OCH ₃	
Ia.16 -CO-OC ₂ H ₅	
35 Ia.17 -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅	
Ia.18 -CO-OCH (CH ₃) ₂	
Ia.19 -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	
Ia.20 -CO-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂	
Ia.21 -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅	
40 Ia.22 -CO-OCH ₂ -CCl ₃	
Ia.23 -CO-OCH ₂ -CF ₃	
Ia.24 -CO-OCH ₂ -CH=CH ₂	
Ia.25 -CO-OCH ₂ -CH=CH-CH ₃	
45 Ia.26 -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂	
Ia.27 -CO-OCH (CH ₃) -CH=CH ₂	

	Nr.	R ⁵
	Ia.29	-CO-OCH ₂ -CH=C(CH ₃) ₂
	Ia.30	-CO-OCH ₂ -C (CH ₃)=CH-CH ₃
5	Ia.31	-CO-OCH ₂ -C≡CH
	Ia.32	-CO-OCH (CH ₃) -C≡CH
	Ia.33	$-CO-OCH_2-C \equiv C-CH_3$
	Ia.34	$-CO-OCH_2-C \equiv C-C_2H_5$
	Ia.35	-CO-O-cyclopropyl
10	Ia.36	-CO-O-cyclobutyl
	Ia.37	-CO-O-cyclopentyl
	Ia.38	-CO-O-cyclohexyl
	Ia.39	-CO-OCH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
15	Ia.40	-CO-OCH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
	Ia.41	-CO-OCH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ -CH ₂ -CH ₃
	Ia.42	-CO-OCH ₂ -CH ₂ -OCH (CH ₃) ₂
	Ia.43	-CO-O-(oxetan-3-y1)
20	Ia.44	-CO-NH ₂
	Ia.45	-CO-NH-CH ₃
	Ia.46	-CO-N(CH ₃) ₂
	Ia.47	-CO-NH-CH ₂ -CO-OH
25	Ia.48	-CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.49	-CO-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.50	-CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.51	-CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.52	-CO-NH-CH(CH3)-CO-OH
30	Ia.53	-CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OCH ₃
ı	Ia.54	-CO-NH-CH (CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.55	-CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.56	-CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
35	Ia.57	-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OH
	Ia.58	-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.59	-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.60	-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
40	Ia.61	-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.62	-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OH
	Ia.63	-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.64	-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
45	Ia.65	-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
ا د	Ia.66	-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
[Ia.67	-CO-pyrrolidin-1-yl

PCT/EP97/04420

	Nr.	R ⁵
	Ia.68	-CO-piperidin-1-yl
	Ia.69	-CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-yl]
5	Ia.70	-CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-yl]
١	Ia.71	-CO-OCH ₂ -CO-OH
1	Ia.72	-CO-OCH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.73	-CO-OCH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
1	Ia.74	-CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
10	Ia.75	-CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) ₂
	Ia.76	-CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.77	-CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
1	Ia.78	-CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -C ₂ H ₅
15	Ia.79	-CO-OCH ₂ -CO-OC (CH ₃) ₃
Ì	Ia.80	-CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
1	Ia.81	-CO-OCH2-CO-OCH2-CH2-CH (CH3) 2
	Ia.82	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OH
20	Ia.83	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₃
	Ia.84	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.85	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.86	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) ₂
25	Ia.87	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
23	Ia.88	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.89	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.90	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OC (CH ₃) ₃
	Ia.91	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
30	Ia.92	-CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.93	-CO-OCH ₂ -CO-NH ₂
	Ia.94	-CO-OCH ₂ -CO-NH-CH ₃
	Ia.95	-CO-OCH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂
35	Ia.96	-CO-OCH ₂ -CO-N (CH ₃)-CH ₂ -CO-OH
	Ia.97	-CO-OCH ₂ -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.98	-CO-OCH ₂ -CO-N (CH ₃)-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.99	-CO-OCH2-CO-pyrrolidin-1-yl
40	Ia.100	-CO-OCH ₂ -CO-piperidin-1-yl
	Ia.101	-CO-OCH ₂ -CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-y1]
	Ia.102	-CO-OCH ₂ -CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-y1]
	Ia.103	-CO-OCH (CH ₃) -CO-NH ₂
	Ia.104	-CO-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH ₃
45	Ia.105	-CO-OCH (CH ₃) -CO-N(CH ₃) ₂
	Ia.106	-CO-OCH (CH ₃) -CO-N(CH ₃) -CH ₂ -CO-OH

	Nr.	R ⁵
	Ia.107	-CO-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.108	-CO-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.109	-CO-OCH(CH ₃)-CO-pyrrolidin-1-yl
5	Ia.110	-CO-OCH(CH ₃)-CO-piperidin-1-yl
	Ia.110	-CO-OCH (CH ₃) -CO-[2-(COOCH ₃) -pyrrolidin-1-yl]
	Ia.111	-CO-OCH(CH ₃)-CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.112	-OCH2-CHO
10	Ia.114	-OCH ₂ -CO-CH ₃
	Ia.115	-OCH ₂ -CO-C ₂ H ₅
	Ia.116	-OCH ₂ -CO-CH (CH ₃) ₂
	Ia.117	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -C ₂ H ₅
15	Ia.118	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.119	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	Ia.120	-OCH ₂ -CO-CH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.121	-OCH ₂ -CO-C(CH ₃) ₃
20	Ia.122	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₃
	Ia.123	-OCH (CH ₃) -CO-C ₂ H ₅
	Ia.124	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.125	-OCH (CH ₃) -CO-CH (CH ₃) ₂
25	Ia.126	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
23	Ia.127	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.128	-OCH (CH ₃) -CO-CH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.129	-OCH (CH ₃) -CO-C (CH ₃) ₃
	Ia.130	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -C1
30	Ia.131	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -C1
	Ia.132	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -CH=CH ₂
. :	Ia.133	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -CH=CH ₂
	Ia.134	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -C≡CH
35	Ia.135	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -C≡CH
	Ia.136	-OCH ₂ -CO-cyclopentyl
	Ia.137	-OCH(CH ₃)-CO-cyclohexyl
	Ia.138	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -OCH ₃
40	Ia.139	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -OCH ₃
	Ia.140	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -OC ₂ H ₅
	Ia.141	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -OC ₂ H ₅
İ	Ia.142	-OCH ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
45	Ia.143	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
	Ia.144	- OCH ₂ - CO - CH ₂ - CH ₂ - OC ₂ H ₅
	Ia.145	-OCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅

Г	Nr.	R ⁵
L	Ia.146	- SCH ₂ - CHO
ŀ	Ia.147	-SCH ₂ -CO-CH ₃
_ }	Ia.148	- SCH ₂ - CO - C ₂ H ₅
5	Ia.149	-SCH ₂ -CO-CH (CH ₃) ₂
ł	Ia.150	- SCH ₂ - CO - CH ₂ - C ₂ H ₅
ŀ	Ia.151	- SCH (CH ₃) -CO-CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
1	Ia.152	-SCH(CH ₃)-CO-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
10	Ia.153	-SCH(CH ₃)-CO-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	Ia.154	-SCH(CH ₃)-CO-C(CH ₃) ₃
	Ia.155	-SCH ₂ -CO-CH ₂ -CH=CH ₂
	Ia.156	-SCH(CH ₃)-CO-CH ₂ -CH=CH ₂
15	Ia.157	-SCH ₂ -CO-CH ₂ -CH≡CH
Ì	Ia.158	-SCH(CH ₃)-CO-CH ₂ -CH≡CH
	Ia.159	-SCH ₂ -CO-cyclopentyl
	Ia.160	-SCH(CH ₃)-CO-cyclopentyl
20	Ia.161	-SCH ₂ -CO-cyclohexyl
	Ia.162	-SCH(CH ₃)-CO-cyclohexyl
	Ia.163	- SCH ₂ - CO - CH ₂ - OCH ₃
	Ia.164	-SCH(CH ₃)-CO-CH ₂ -OCH ₃
25	Ia.165	-SCH ₂ -CO-CH ₂ -OC ₂ H ₅
23	Ia.166	-SCH(CH ₃)-CO-CH ₂ -OC ₂ H ₅
	Ia.167	-SCH ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
	Ia.168	-SCH(CH ₃)-CO-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
	Ia.169	- SCH ₂ -CO-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30	Ia.170	-SCH(CH ₃)-CO-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
	Ia.171	-OCH ₂ -CO-OH
	Ia.172	-OCH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.173	-OCH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
35	Ia.174	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.175	-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) ₂
	Ia.176	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.177	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂
40	Ia.178	-OCH ₂ -CO-OC (CH ₃) ₃
	Ia.179	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.180	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.181	-OCH (CH ₃) - CO - OH
45	Ia.182	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₃
	Ia.183	-OCH (CH ₃) -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.184	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -OC ₂ H ₅

	Nr.	R ⁵
	Ia.185	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) ₂
	Ia.186	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
5	Ia.187	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH (CH ₃) ₂
•	Ia.188	-OCH (CH ₃) -CO-OC (CH ₃) ₃
	Ia.189	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.190	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.191	-SCH ₂ -CO-OH
10	Ia.192	-SCH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.193	-SCH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.194	-SCH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.195	- SCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) ₂
15	Ia.196 .	- SCH ₂ -CO - OCH ₂ - CH ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.197	- SCH ₂ - CO - OCH ₂ - CH (CH ₃) ₂
	Ia.198	-SCH ₂ -CO-OC (CH ₃) ₃
	Ia.199	- SCH ₂ - CO - OCH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - C ₂ H ₅
20	Ia.200	- SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.201	- SCH (CH ₃) - CO - OH
	Ia.202	- SCH (CH ₃) - CO - OCH ₃
	Ia.203	- SCH (CH ₃) - CO - OC ₂ H ₅
25	Ia.204	- SCH (CH ₃) - CO - OCH ₂ - C ₂ H ₅
23	Ia.205	- SCH (CH ₃) - CO - OCH (CH ₃) ₂
	Ia.206	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.207	- SCH (CH ₃) - CO - OCH ₂ - CH (CH ₃) ₂
	Ia.208	-SCH (CH ₃) -CO-OC (CH ₃) ₃
30	Ia.209	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.210	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.211	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OH
	Ia.212	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₃
35	Ia.213	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.214	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.215	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) ₂
	Ia.216	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
40	Ia.217	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	Ia.218	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	Ia.219	-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OC (CH ₃) ₃
	Ia.220	-OCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OH
45	Ia.221	-OCH ₂ -CO ₂ -CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
±3	Ia.222	- OCH ₂ - CO - OCH (CH ₃) - CO - OC ₂ H ₅
	Ia.223	- OCH ₂ - CO - OCH (CH ₃) - CO - OCH ₂ - C ₂ H ₅
_		

1	Nr.	R ⁵
	Ia.224	-OCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OCH(CH ₃) ₂
į	Ia.225	-OCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
5	Ia.226	-OCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂
_	Ia.227	-OCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OCH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	Ia.228	-OCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OC(CH ₃) ₃
	Ia.229	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OH
	Ia.230	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₃
10	Ia.231	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.232	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.233	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) ₂
	Ia.234	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
15	Ia.235	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.236	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.237	-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OC (CH ₃) ₃
	Ia.238	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OH
20	Ia.239	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₃
	Ia.240	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.241	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.242	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) 2
25	Ia.243	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
23	Ia.244	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.245	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.246	-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OC (CH ₃) ₃
	Ia.247	-SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OH
30	Ia.248	-SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.249	-SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.250	- SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.251	-SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) ₂
35	Ia.252	- SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.253	-SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	Ia.254	- SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) - C ₂ H ₅
	Ia.255	- SCH ₂ -CO-OCH ₂ -CO-OC (CH ₃) ₃
40	Ia.256	-SCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -CO-OH
	Ia.257	-SCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₃
	Ia.258	-SCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.259	-SCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
45	Ia.260	- SCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) ₂
40	Ia.261	-SCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.262	-SCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂

	Nr.	R ⁵
	Ia.263	-SCH ₂ -CO-OCH(CH ₃)-CO-OCH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	Ia.264	-SCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -CO-OC (CH ₃) ₃
	Ia.265	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OH
5	Ia.266	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.267	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.268	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.269	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) ₂
10	Ia.270	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.271	- SCH (CH ₃) - CO - OCH ₂ - CO - OCH ₂ - CH (CH ₃) ₂
	Ia.272	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OCH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.273	-SCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CO-OC (CH ₃) ₃
15	Ia.274	-SCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OH
	Ia.275	- SCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₃
	Ia.276	-SCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.277	- SCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
20	Ia.278	-SCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) ₂
20	Ia.279	- SCH (CH ₃) - CO - OCH (CH ₃) - CO - OCH ₂ - CH ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.280	-SCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.281	-SCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.282	-SCH (CH ₃) -CO-OCH (CH ₃) -CO-OC (CH ₃) ₃
25	Ia.283	-OCH ₂ -CO-NH ₂
	Ia.284	-OCH ₂ -CO-NH-CH ₃
	Ia.285	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂
	Ia.286	-OCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OH
30	Ia.287	-OCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.288	-OCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.289	-OCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.290	-OCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
35	Ia.291	-OCH ₂ -CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OH
	Ia.292	-OCH ₂ -CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.293	-OCH ₂ -CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
ļ	Ia.294	-OCH ₂ -CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
40	Ia.295	-OCH ₂ -CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.296	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OH
	Ia.297	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.298	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
45	Ia.299	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
-J	Ia.300	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.301	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OH

PCT/EP97/04420

	Nr.	R ⁵
	Ia.302	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.303	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
5	Ia.304	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
-	Ia.305	-OCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.306	-OCH (CH ₃) -CO-NH ₂
	Ia.307	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH ₃
	Ia.308	- OCH (CH ₃) - CO-N (CH ₃) ₂
10	Ia.309	- OCH (CH ₃) - CO - NH - CH ₂ - CO - OH
	Ia.310	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.311	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.312	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
15	Ia.313	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.314	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OH
	Ia.315	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OCH ₃
	Ia.316	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OC ₂ H ₅
20	Ia.317	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.318	-OCH (CH ₃) -CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.319	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OH
	Ia.320	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OCH ₃
25	Ia.321	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
23	Ia.322	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.323	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.324	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH (CH ₃) -CO-OH
	Ia.325	-OCH (CH ₃) -CO-N(CH ₃) -CH(CH ₃) -CO-OCH ₃
30	Ia.326	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH (CH ₃) -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.327	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.328	-OCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.329	-SCH ₂ -CO-NH ₂
35	Ia.330	-SCH ₂ -CO-NH-CH ₃
	Ia.331	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃) ₂
	Ia.332	-SCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OH
	Ia.333	-SCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
40	Ia.334	-SCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.335	-SCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.336	-SCH ₂ -CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
-	Ia.337	-SCH ₂ -CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OH
4 -	Ia.338	-SCH ₂ -CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
45	Ia.339	-SCH2-CO-NH-CH(CH3)-CO-OC2H5
_	10.333	- SCH ₂ - CO-NH - CH (CH ₃) - CO-OCH ₂ - C ₂ H ₅

•	Nr.	R ⁵
	Ia.341	-SCH ₂ -CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.342	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OH
5	Ia.343	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.344	- SCH ₂ - CO - N (CH ₃) - CH ₂ - CO - OC ₂ H ₅
	Ia.345	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.346	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.347	- SCH ₂ -CO-N(CH ₃) -CH(CH ₃) -CO-OH
10	Ia.348	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.349	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.350	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.351	-SCH ₂ -CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
15	Ia.352	-SCH(CH ₃)-CO-NH ₂
	Ia.353	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH ₃
	Ia.354	- SCH (CH ₃) - CO-N (CH ₃) ₂
	Ia.355	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH ₂ - CO-OH
20	Ia.356	-SCH(CH ₃)-CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.357	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH ₂ - CO-OC ₂ H ₅
	Ia.358	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH ₂ - CO-OCH ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.359	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
25	Ia.360	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH (CH ₃) - CO-OH
	Ia.361	-SCH (CH ₃) -CO-NH-CH (CH ₃) -CO-OCH ₃
	Ia.362	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH (CH ₃) - CO-OC ₂ H ₅
	Ia.363	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH (CH ₃) - CO-OCH ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.364	- SCH (CH ₃) - CO-NH-CH (CH ₃) - CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
30	Ia.365	- SCH (CH ₃) - CO-N (CH ₃) - CH ₂ - CO-OH
	Ia.366	-SCH(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.367	-SCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.368	- SCH (CH ₃) - CO-N (CH ₃) - CH ₂ - CO-OCH ₂ - C ₂ H ₅
35	Ia.369	-SCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.370	-SCH(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OH
	Ia.371	- SCH (CH ₃) - CO-N (CH ₃) - CH (CH ₃) - CO-OCH ₃
	Ia.372	-SCH(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
40	Ia.373	-SCH(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.374	-SCH (CH ₃) -CO-N (CH ₃) -CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.375	-OCH ₂ -CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.376	-OCH ₂ -CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-yl]
45	Ia.377	-OCH(CH ₃)-CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.378	-OCH(CH ₃)-CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-y1]
	Ia.379	-SCH ₂ -CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-y1]

PCT/EP97/04420

	Nr.	R ⁵
	Ia.380	-SCH ₂ -CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-yl] .
	Ia.381	-SCH(CH ₃)-CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-y1]
5	Ia.382	-SCH(CH ₃)-CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.383	- ОН
	Ia.384	-OCH ₃
	Ia.385	- OC ₂ H ₅
	Ia.386	-OCH ₂ -C ₂ H ₅
10	Ia.387	- OCH (CH ₃) ₂
	Ia.388	-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.389	-OCH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.390	-OCH ₂ -CH(CH ₃) ₂
15	Ia.391	-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.392	-OCH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃
	Ia.393	-OCH ₂ -CF ₃
	Ia.394	-OCHF ₂
20	Ia.395	-OCH ₂ -CH=CH ₂
	Ia.396	-OCH ₂ -CH=CH-CH ₃
	Ia.397	-OCH ₂ -CH(CH ₃)=CH ₂
	Ia.398	-OCH (CH ₃) -CH=CH ₂
25	Ia.399	-OCH ₂ -CH=CH-C ₂ H ₅
رع	Ia.400	-OCH ₂ -CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	Ia.401	-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂
	Ia.402	-OCH ₂ -C≡CH
	Ia.403	-OCH(CH ₃)-C≡CH
30	Ia.404	- OCH ₂ - C = C - CH ₃
	Ia.405	$-OCH_2-C \equiv C-C_2H_5$
	Ia.406	Cyclopropyloxy
1	Ia.407	Cyclobutyloxy
35	Ia.408	Cyclopentyloxy
	Ia.409	Cyclohexyloxy
	Ia.410	-OCH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
	Ia.411	-OCH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
40	Ia.412	-OCH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.413	-OCH ₂ -CH ₂ -OCH (CH ₃) ₂
	Ia.414	- SH
	Ia.415	-SCH ₃
4 =	Ia.416	- SC ₂ H ₅
45	Ia.417	- SCH ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.418	- SCH (CH ₃) ₂

	Nr.	R ⁵
5	Ia.419	- SCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.420	- SCH (CH ₃) -C ₂ H ₅
	Ia.421	-SCH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	Ia.422	- SCH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.423	-SCH ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃
	Ia.424	-SCH ₂ -CF ₃
	Ia.425	-SCHF ₂
10	Ia.426	-SCH ₂ -CH=CH ₂
	Ia.427	-SCH ₂ -CH=CH-CH ₃
	Ia.428	- SCH ₂ -CH (CH ₃) = CH ₂
	Ia.429	-SCH(CH ₃)-CH=CH ₂
15	Ia.430	-SCH ₂ -CH=CH-C ₂ H ₅
	Ia.431	-SCH ₂ -CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	Ia.432	-SCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂
	Ia.433	-SCH ₂ -C≡CH
20	Ia.434	-SCH(CH ₃) -C≡CH
	Ia.435	-SCH ₂ -C≡C·CH ₃
	Ia.436	-SCH ₂ -C≡C-C ₂ H ₅
	Ia.437	Cyclopropylthio
25	Ia.438	Cyclobutylthio
	Ia.439	Cyclopentylthio
	Ia.440	Cyclohexylthio
	Ia.441 .	-SCH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
	Ia.442	-SCH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
30	Ia.443	- SCH ₂ - CH ₂ - OCH ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.444	- SCH ₂ - CH ₂ - OCH (CH ₃) ₂
	Ia.445	-CH=CH ₂ -CO-OH
	Ia.446	-CH=CH ₂ -CO-OCH ₃
35	Ia.447	-CH=CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.448	-CH=CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.449	-CH=CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.450	-CH=CH(C1)-CO-OH
40	Ia.451	-CH=CH(C1)-CO-OCH3
	Ia.452	-CH=CH(C1)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.453	-CH=CH(C1)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.454	-CH=CH(C1)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
45	Ia.455	-CH=CH(CH ₃)-CO-OH
	Ia.456	-CH=CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.457	-CH=CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
-		

1	Nr.	R ⁵
	Ia.458	-CH=CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
5	Ia.459	-CH=CH (CH ₃) -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.460	-CH=CH-CO-NH ₂
	Ia.461	-CH=CH-CO-NH-CH ₃
	Ia.462	-CH=CH-CO-N (CH ₃) ₂
	Ia.463	-CH=CH-CO-NH-CH ₂ -CO-OH
	Ia.464	-CH=CH-CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
10	Ia.465	-CH=CH-CO-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.466	-CH=CH-CO-NH-CH (CH3) -CO-OH
	Ia.467	-CH=CH-CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.468	-CH=CH-CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
15	Ia.469	-CH=CH-CO-N(CH3)-CH2-CO-OH
	Ia.470	-CH=CH-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.471	-CH=CH-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.472	-CH=CH-CO-N (CH ₃) -CH (CH ₃) -CO-OH
20	Ia.473	-CH=CH-CO-N (CH ₃) -CH (CH ₃) -CO-OCH ₃
	Ia.474	-CH=CH-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.475	-CH=C(C1)-CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OH
	Ia.476	-CH=C(C1)-CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
25	Ia.477	-CH=C(C1)-CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.478	-CH=C(C1)-CO-N(CH3)-CH2-CO-OH
	Ia.479	-CH=C(C1)-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.480	-CH=C(C1)-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.481	-CH=C(C1)-CO-N(CH3)-CH(CH3)-CO-OH
30	Ia.482	-CH=C(C1)-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.483	-CH=C(C1)-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.484	-CH=C(C1)-CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.485	-CH=C(C1)-CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-yl]
35	Ia.486	- СНО
	Ia.487	-CO-CH ₃
	Ia.488	-CO-C ₂ H ₅
	Ia.489	-CO-CH ₂ -C ₂ H ₅
40	Ia.490	-CO-CH (CH ₃) ₂
	Ia.491	-CO-CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.492	-CO-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₃
	Ia.493	-CO-CH (CH ₃) -C ₂ H ₅
45	Ia.494	-CO-CH ₂ -Cl
	Ia.495	-CO-CH ₂ -Br
	Ia.496	-CO-CHCl ₂

		·
	Nr.	R ⁵
5	Ia.497	-CO-CHBr ₂
	Ia.498	-CO-CC1 ₃
	Ia.499	-CO-CF ₃
	Ia.500	-CH=CH-CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.501	-CH=CH-CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.502	-CH=C(CH ₃)-CO-NH ₂
	Ia.503	-CH=C(CH ₃)-CO-NH-CH ₃
10	Ia.504	-CH=C (CH ₃) -CO-N (CH ₃) ₂
	Ia.505	-CH=C (CH ₃) -CO-NH-CH ₂ -CO-OH
	Ia.506	-CH=C(CH ₃)-CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.507	-CH=C (CH ₃) -CO-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
15	Ia.508	-CH=C(CH ₃)-CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OH
	Ia.509	-CH=C(CH ₃)-CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.510	-CH=C(CH ₃)-CO-NH-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.511	-CH=C(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OH
20	Ia.512	-CH=C(CH3)-CO-N(CH3)-CH2-CO-OCH3
	Ia.513	-CH=C(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.514	-CH=C(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OH
	Ia.515	-CH=C(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
25	Ia.516	-CH=C(CH ₃)-CO-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.517	-CH=C(CH ₃)-CO-[2-(COOCH ₃)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.518	-CH=C(CH ₃)-CO-[2-(COOC ₂ H ₅)-pyrrolidin-1-yl]
	Ia.519	-CH=C(C1)-CO-NH ₂
	Ia.520	-CH-C(C1)-CO-NH-CH ₃
30	Ia.521	-CH=C(C1)-CO-N(CH ₃) ₂
	Ia.522	-CH=C(C1)-CO-NH-CH2-CO-OH
	Ia.523	-CH=C(C1)-CO-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.524	-CH=C(C1)-CO-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
35	Ia.525	-CO-CH ₂ -CH=CH ₂
	Ia.526	-CO-CH ₂ -CH=CH-CH ₃
	Ia.527	-CO-CH ₂ -CH ₂ -CH=CH ₂
	Ia.528	-CO-CH ₂ -C≡CH
40	Ia.529	-CO-CH (CH ₃) -C≡CH
	Ia.530	-CO-CH ₂ -C≡C-CH ₃
	Ia.531	Cyclopropylcarbonyl
	Ia.532	Cyclobutylcarbonyl
45	Ia.533	Cyclopentylcarbonyl
	Ia.534	Cyclohexylcarbonyl
	Ia.535	-CO-CH ₂ -OCH ₃

	Nr.	R ⁵
	Ia.536	-CO-CH ₂ -OC ₂ H ₅
5	Ia.537	-CO-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₃
	Ia.538	-CO-CH ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅
	Ia.539	1,3-Dioxolan-2-yl
	Ia.540	4-(CH ₃)-1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.541	4,5-(CH ₃) ₂ -1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.542	4,4-(CH ₃) ₂ -1,3-dioxolan-2-yl
10	Ia.543	4,4,5-(CH ₃) ₃ -1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.544	4,4,5,5-(CH ₃) ₄ -1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.545	4-(COOCH ₃)-1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.546	4-(COOC ₂ H ₅)-1,3-dioxolan-2-yl
15	Ia.547	4-(COOCH ₂ C ₂ H ₅)-1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.548	4 - [COOCH(CH ₃) ₂] -1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.549	4-(COOCH ₂ CH ₂ -C ₂ H ₅)-1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.550	4-[COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂]-1,3-dioxolan-2-yl
20	Ia.551	4-[COOCH(CH ₃)C ₂ H ₅]-1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.552	4-[COOC(CH ₃) ₃]-1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.553	4,5-(COOCH ₃) ₂ -1,3-dioxolan-2-yl
	Ia.554	4,5-(COOC ₂ H ₅) ₂ -1,3-dioxolan-2-yl
25	Ia.555	/°¬
		s
	Ia.556	1,3-Dithiolan-2-yl
	Ia.557	4-(CH ₃)-1,3-dithiolan-2-yl
30	Ia.558	4,5-(CH ₃) ₂ -1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.559	4,4-(CH ₃) ₂ -1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.560	4-(COOCH ₃)-1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.561	4-(COOC ₂ H ₅)-1,3-dithiolan-2-yl
35	Ia.562	4-(COOCH ₂ C ₂ H ₅)-1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.563	4-[COOCH(CH ₃) ₂]-1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.564	4-(COOCH ₂ CH ₂ C ₂ H ₅)-1,3.dithiolan-2-yl
	Ia.565	4-[COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂]-1,3-dithiolan-2-yl
40	Ia.566	4-[COOCH(CH ₃)C ₂ H ₅]-1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.567	4-[COOC(CH ₃) ₃]-1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.568	4,5-(COOCH ₃) ₂ -1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.569	4,5-(COOC ₂ H ₅) ₂ -1,3-dithiolan-2-yl
	Ia.570	- CH=N-OH
45	Ia.571	-CH=N-OCH3
	Ia.572	-CH=N-OC ₂ H ₅

	Nr.	R ⁵
5	Ia.573	-CH=N-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.574	-CH=N-OCH(CH ₃) ₂
	Ia.575	-CH=N-OCH2-CH2-C2H5
	Ia.576	-CH=N-OCH2-CH(CH3)2
	Ia.577	-CH=N-OCH(CH ₃)-C ₂ H ₅
	Ia.578	-CH=N-OC(CH ₃) ₃
	Ia.579	-CH=N-OCH2-CH2-CH2-C2H5
10	Ia.580	- CH=N-OCH ₂ -CH ₂ -CH (CH ₃) ₂
	Ia.581	-CH=N-OCH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.582	- CH=N - OCH ₂ - CO - OC ₂ H ₅
	Ia.583	- CH=N-OCH2-CO-OCH2-C2H5
15	Ia.584	-CH=N-OCH(CH ₃)-CO-OCH ₃
	Ia.585	-CH=N-OCH (CH ₃) -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.586	-CH=N-OCH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
1	Ia.587	-CH (OCH ₃) ₂
20	Ia.588	-CH (OC ₂ H ₅) ₂
	Ia.589	-CH (OCH ₂ -C ₂ H ₅) ₂
	Ia.590	-CH (OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅) ₂
	Ia.591	-NO ₂
25	Ia.592	-NH-OH
	Ia.593	-NH ₂
	Ia.594	-NH-CH ₃
	Ia.595	-N(CH ₃) ₂
_	Ia.596	-NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
30	Ia.597	-NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.598	-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.599	-NH-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.600	-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
35	Ia.601	-NH-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.602	-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.603	-NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.604	-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₃
40	Ia.605	-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
	Ia.606	-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.607	-N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.608	-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
45	Ia.609	$-N(CH_3)-CH(CH_3)-CO-OC_2H_5$
	Ia.610	-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.611	-N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅

Ţ	Nr.	R ⁵
Ì	Ia.612	- NH - SO ₂ - CH ₃
5	Ia.613	- NH - SO ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.614	-NH-SO ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
_	Ia.615	- NH - SO ₂ - CH (CH ₃) ₂
İ	Ia.616	-NH-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.617	-NH-SO ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	Ia.618	-NH-SO ₂ -CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
10	Ia.619	-N(CH ₃)-SO ₂ -CH ₃
ı	Ia.620	-N(CH ₃)-SO ₂ -C ₂ H ₅
1	Ia.621	-N(CH ₃)-SO ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.622	-N(CH ₃)-SO ₂ -CH(CH ₃) ₂
15	Ia.623	-N(CH ₃)-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.624	-N(CH ₃)-SO ₂ -CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	Ia.625	-NH-CO-CH ₃
	Ia.626	-NH-CO-C ₂ H ₅
20	Ia.627	-NH-CO-CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.628	-NH-CO-CH(CH ₃) ₂
	Ia.629	- NH - CO - CH ₂ - CH ₂ - C ₂ H ₅
	Ia.630	- NH - CO - CH ₂ - CH (CH ₃) ₂
25	Ia.631	-NH-CO-CH (CH ₃)-C ₂ H ₅
	Ia.632	-NH-CO-C (CH ₃) ₃
	Ia.633	-N(CH ₃)-CO-CH ₃
	Ia.634	-N(CH ₃)-CO-C ₂ H ₅
- 0	Ia.635	-N(CH ₃)-CO-CH ₂ -C ₂ H ₅
30	Ia.636	-N(CH ₃)-CO-CH(CH ₃) ₂
	Ia.637	-N(CH ₃)-CO-CH ₂ -CH ₂ -C ₂ H ₅
	Ia.638	-N(CH ₃)-CO-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
	Ia.639	-N(CH ₃)-CO-CH(CH ₃)-C ₂ H ₅
35	Ia.640	-N(CH ₃)-CO-C(CH ₃) ₃
	Ia.641	-SO ₂ -C1
	Ia.642	- SO ₂ - OH
	Ia.643	- SO ₂ - NH ₂
40	Ia.644	- SO ₂ - NH - CH ₃
	Ia.645	-SO ₂ -N(CH ₃) ₂
	Ia.646	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CO-OCH ₃
	Ia.647	- SO ₂ -NH-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
45	Ia.648	- SO ₂ -NH-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
40	Ia.649	- SO ₂ -NH-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
	Ia.650	-SO ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OCH ₃

Nr.	R ⁵
Ia.651	-SO ₂ -N(CH ₃)-CH ₂ -CO-OC ₂ H ₅
Ia.652	- SO ₂ -N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OCH ₃
Ia.653	-SO ₂ -N(CH ₃)-CH(CH ₃)-CO-OC ₂ H ₅
Ia.654	1,3-Dioxan-2-yl
Ia.655	4-(CH ₃)-1,3-dioxan-2-yl
Ia.656	5-(CH ₃)-1,3-dioxan-2-yl
Ia.657	5,5-(CH ₃) ₂ -1,3-dioxan-2-yl
Ia.658	$\stackrel{\circ}{\prec_{s}}$
Ia.659	1,3-Dithian-2-yl
Ia.660	4-(CH ₃)-dithian-2-yl
Ia.661	5-(CH ₃)-dithian-2-yl
Ia.662	5,5-(CH ₃) ₂ -dithian-2-yl
	Ia.651 Ia.652 Ia.653 Ia.654 Ia.655 Ia.656 Ia.657 Ia.658

Des weiteren sind die substituierten 2-Phenylpyridine der Formeln Ib, Ic, Id, Ie und If ganz besonders bevorzugt, insbesondere

die Verbindungen Ib.1 bis Ib.662, die sich von den ent sprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.662 lediglich dadurch unterscheiden, daß R³ für Chlor steht:

$$H_3C \longrightarrow SO_2 \longrightarrow C1 C1$$

$$R^5$$
Ib

die Verbindungen Ic.1 bis Ic.662, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.662 lediglich dadurch unterscheiden, daß R³ für Wasserstoff steht:

$$\begin{array}{c} H_3C - SO_2 \\ \hline \\ N \end{array} \begin{array}{c} C1 \\ \hline \\ R^5 \end{array}$$

die Verbindungen Id.1 bis Id.662, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.662 lediglich dadurch unterscheiden, daß R4 für Cyano steht:

$$H_3C \longrightarrow SO_2 \longrightarrow C1$$
 F CN

 die Verbindungen Ie.1 bis Ie.662, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.662 lediglich dadurch unterscheiden, daß R³ für Chlor und R⁴ für Cyano stehen:

$$H_3C - SO_2$$
 $C1 C1$
 CN
 R^5

 die Verbindungen If.1 bis If.662, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia.1 bis Ia.662 lediglich dadurch unterscheiden, daß R³ für Wasserstoff und R⁴ für Cyano stehen:

$$H_3C \longrightarrow SO_2 \longrightarrow C1$$

$$N \longrightarrow CN$$
If

35

30

5

10

40

Die substituierten 2-Phenylpyridine der Formel I sind auf verschiedene Weise erhältlich, beispielsweise nach einem der folgenden Verfahren:

Verfahren A;
Oxidation von substituierten 2-Phenylpyridinen der Formel I, bei
denen n Null bedeutet und R¹ und R⁵ keinen oxidierbaren Schwefel
enthalten, auf an sich bekannte Weise {vgl. z.B. A. Albini

10 & S. Pietra, Heterocyclic N-Oxides, CRC-Press Inc., Boca Raton,
USA 1991; H.S. Mosher et al., Org. Synth. Coll. Vol. IV 1963,
Seite 828; E.C. Taylor et al., Org. Synth. Coll. Vol. IV 1963,
Seite 704; T.W. Bell et. al., Org. Synth. 69, Seite 226 (1990)):

15 Oxidation I(n=1)

Unter den zur Oxidation des Pyridinrings üblichen Oxidationsmitteln sei beispielhaft auf Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure, m-Chlorperbenzoesäure, Monopermaleinsäure, Magnesiummonoperphthalat, Natriumperborat, Oxone (enthält Peroxidisulfat), Perwolframsäure und Wasserstoffperoxid verwiesen.

- Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Wasser, Schwefelsäure, Carbonsäuren wie Essigsäure und Trifluoressigsäure sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und Chloroform.
- Normalerweise gelingt die Oxidation bei Temperaturen von 0°C bis Siedetemperatur des Reaktionsgemisches.

Das Oxidationsmittel wird normalerweise in mindestens äuquimolaren Mengen, bezogen auf die Ausgangsverbindung, eingesetzt. Im allgemeinen hat sich ein Überschuß an Oxidationsmittel als besonders vorteilhaft erwiesen.

Verfahren B₁
Oxidation von substituierten 2-Phenylpyridinen der Formel I, bei
40 denen R¹ für C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfinyl steht und
der Substituent R⁵ keinen oxidierbaren Schwefel enthält, auf an
sich bekannte Weise {vgl. z.B. C.S. Giam et al., Org. Prep.
Proced. Int. 13(2), S. 137 (1981); S.G. Woods et al., J. Heterocycl. Chem. 21, 97-101 (1984); S.G. Woods, U.S. 4,616,087;
45 N. Finch et al., J. Med. Chem. 21(12), 1269-1274 (1978); H. BanOganowska, Pd. J. Chem. 67(9), 1609-1613 (1993); A.D. Dunn &

R. Norrie, J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg. 335, 269-272 (1993)):

$$R = S \xrightarrow{\mathbb{R}^2} \mathbb{R}^3 \xrightarrow{\text{Oxidation}} \mathbb{R}^2 \xrightarrow{\mathbb{R}^3} \xrightarrow{\text{Oxidation}} \mathbb{R}^2 \xrightarrow{\mathbb{R}^3} \xrightarrow{\text{Oxidation}} \mathbb{R}^2 \xrightarrow{\mathbb{R}^3} \mathbb{R}^3 \xrightarrow{\mathbb{R}^2} \mathbb{R}^3 \xrightarrow{\mathbb{R}^3} \mathbb$$

10
$$R = SO_{2} \longrightarrow R^{2} R^{3}$$

$$R = C_{1} - C_{6} - Alkyl$$
15
$$R^{5}$$

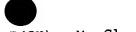
 $I(R^1 = Alkylsulfonyl)$

Bezüglich geeigneter Lösungsmittel und Reaktionstemperaturen sei 20 auf die Angaben bei Verfahren A, verwiesen. Neben den bei Verfahren A, genannten Oxidationsmitteln kommen hier auch Alkalimetallhypohalogenide wie Natrium- und Kaliumhypochlorid in Betracht.

25 Zur Herstellung von Wertprodukten I mit R¹ = Alkylsulfinyl empfiehlt es sich, nicht mehr als ca. 1,1 Äquivalente des Oxidationsmittels einzusetzen. Zur Herstellung von I mit R¹ = Alkylsulfonyl ist es notwendig, mindestens ein Äquivalent oder mindestens zwei Äquivalente des Oxidationsmittels einzusetzen,
30 je nachdem, ob man von den entsprechenden Verbindungen I mit R¹ = Alkylthio oder mit R¹ = Alkylsulfinyl ausgeht.

Verfahren C;

Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von 35 2-Halogenpyridinen II (Hal = Chlor oder Brom) mit metallorganischen Verbindungen der Formel III auf an sich bekannte Weise {vgl. z.B. WO 95/02580 und die dort auf den Seiten 21 und 22 zitierte Literatur}:



 M^1 steht für $B(OH)_2$, Mg-Cl, Mg-Br, Mg-J, Zn-Cl, Zn-Br, Zn-J, Lithium, Kupfer oder Zinntri(C_1-C_4 -alkyl), vorzugsweise für $B(OH)_2$, Mg-Cl, Mg-Br, Mg-J, Zn-Cl, Zn-Br oder Zn-J.

5 Alternativ können statt der Boronsäuren III $\{M^1 = B(OH)_2\}$ auch die Boroxine IV eingesetzt werden.

Als Katalysatoren kommen insbesondere Palladiumkatalysatoren wie Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(O), Bis-(triphenyl20 phosphin)-palladium(II)-chlorid, 1,4-Bis-(diphenylphosphino)butan-palladium(II)-chlorid, 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethanpalladium(II)-chlorid, Palladium(II)-acetat + Triphenylphosphin,
Palladium(II)-acetat + Tri-(o-tolyl)-phosphin oder Palladium
auf Aktivkohle, und Nickelkatalysatoren wie Bis-(triphenylphosphin)-nickel(II)-chlorid, 1,3-Bis-(diphenylphosphino)-propannickel(II)-chlorid oder Nickel(II)-acetylacetonat in Betracht.

Verfahren D;
Reduktion von 5-Nitro-2-phenylpyridinen der Formel V zu
30 5-Amino-2-phenylpyridinen VI, Diazotierung der Aminogruppe und
Umsetzung der Diazoniumsalze mit einem symmetrischen aliphatischen Disulfid der Formel VII auf an sich bekannte Weise:

35
$$V = \begin{pmatrix} R^2 & R^3 \\ V & (O) & R^2 & R^3 \end{pmatrix}$$

$$V = \begin{pmatrix} R^2 & R^3 \\ R^4 & R^4 \end{pmatrix}$$

$$V = \begin{pmatrix} R^2 & R^3 \\ V & R^4 \end{pmatrix}$$

$$V = \begin{pmatrix} R^2 & R^3 \\ V & R^4 \end{pmatrix}$$

$$V = \begin{pmatrix} R^2 & R^3 \\ V & R^4 \end{pmatrix}$$

$$V = \begin{pmatrix} R^2 & R^3 \\ (C_1 - C_6 - Alkyl) - S \\ (C_1 - C_6 -$$

Umsetzungen dieser Art sind allgemein bekannt, beispielsweise aus den folgenden Veröffentlichungen:

- Reduktion von Nitropyridinen mit Wasserstoff:
- 5 F. Janssens et al., J. Med. Chem. <u>28</u>(12), S. 1943 (1985);
 - Reduktion von Nitropyridinen mit Eisen:
 - B.A. Fox et al., Org. Synth. 44, S. 34 (1964);
 - Reduktion von Nitropyridinen mit Zinn(II)chlorid:
 - L.A. Perez-Medina et al., J. Am. Chem. Soc. 69, S. 2574 (1947);
- 10 Reduktion von Nitropyridinen mit Hydrazin:
 - G. J. Clark et al., Aust. J. Chem. 34, S. 927 (1981);
 - Reduktion von Nitropyridinen mit Zinn:
 - K. Wojciechowski et al., Synthesis 8, 651-653 (1986);
 - Reduktion von Nitropyridinen mit niedervalenten Titanverbin-
- 15 dungen: M. Malinowski, B. Soc. Chim. Belg. <u>97</u>(1), 51-53 (1988);
 - Reduktion von Nitropyridinen mit Bäckerhefe:
 - M. Takeshita et al., Heterocycles 31(12), 2201-2204 (1990);
 - Reduktion von Nitropyridinen mit Zink:
 - K. Goerlitzer et al., Arch. Pharm. 324(10), 785-796 (1991);
- 20 Reduktion von Nitropyridinen mit Natriumdithionit:
 - F.G. Fischer et al., Ann. Chem. 651, S. 49 (1962);
 - Diazotierung von Aminopyridinen mit Isoamylnitrit und Umsetzung der Diazoniumsalze mit Dimethyldisulfid oder Diphenyldisulfid:
 - C.S. Giam et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 16, S. 756
- 25 (1980);
 - T. Yasumitsu et al., J. Org. Chem. 46, 3564-3567 (1981).
 - 2-(4-Chlor-3-methoxyphenyl)-5-nitropyridin, 2-(4-Chlor-3-methoxy-phenyl)-3-chlor-5-nitropyridin, 5-Amino-2-(4-chlor-3-methoxy-
- 30 phenyl)-pyridin und 5-Amino-2-(4-chlor-3-methoxyphenyl)-3-chlor-pyridin sind bereits aus der WO 95/02580 bekannt. Von diesen Verbindungen abgesehen sind die 5-Nitro-2-phenylpyridine V und die 5-Amino-2-phenylpyridine VI neu. Die Herstellung von V erfolgt zweckmäßigerweise analog Verfahren C; durch Übergangsmetall-
- 35 katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von 2-Halogen-5-nitropyridinen der Formel VIII (Hal = Chlor oder Brom) mit metallorganischen Verbindungen der Formel IX (vgl. z.B. M.B. Mitchell et al., Tetrahedron Lett. 32, 2273-2276 (1991)):

 M^2 steht für $B(OH)_2$, Zn-Cl, Zn-Br, Zn-J, Kupfer oder Zinntri(C_1 - C_4 -alkyl).

Die unter Verfahren C; angegebenen Katalysatoren kommen auch hier 5 in Betracht.

Verfahren E,

Diazotierung von 5-Amino-2-phenylpyridinen der Formel VI und Umsetzung der Diazoniumsalze mit SO₂ in Gegenwart von Kupfer(II)-10 chlorid (vgl. z.B. US 4,784,684 und Gilbert in Synthesis 1969,

s. 6):

- 20 Reaktion von I (R¹ = SO₂Cl) mit Ammoniak, primāren oder sekundāren
 Aminen führt zu den entsprechenden Verbindungen I mit R¹
 = H₂N-SO₂, Alkyl-NH-SO₂ oder (Alkyl)₂N-SO₂ {vgl. z.B.
 C. Naegeli et al., Helv. Chim. Acta 25, 1485 (1942);
 M. Yasuhiro et al., J. Med. Chem. 23, 1376-1380 (1980);
- 25 J.F. Liegeois et al., Helv. Chim. Acta <u>74</u>, 8, 1764-1772 (1991) und P. De Tullio et al., Tetrahedron <u>51</u>, 11, 3221-3234 (1995):

Die substituierten 2-Phenylpyridine I mit R^1 = Chlorsulfonyl können außerdem auch zu den entsprechenden Verbindungen I mit R^1 = Hydroxysulfonyl hydrolysiert werden.

40

Normalerweise sind die substituierten 2-Phenylpyridine I nach einem der vorstehend genannten Syntheseverfahren herstellbar. Aus wirtschaftlichen oder verfahrenstechnischen Gründen kann es jedoch zweckmäßiger sein, einige Verbindungen I aus ähnlichen 45 2-Phenylpyridinen, die sich jedoch in der Bedeutung eines Restes unterscheiden, herzustellen.

Die Verbindungen der Formel IIa

25

30

45

$$\begin{array}{c|c} R^1 & & \\ \hline & \\ N & & \\ Ha1 & & \end{array}$$

sind neu. 2-Chlor-5-methylthiopyridin ist z.B. aus J. Med. Chem. 16, 319-327 (1973) bekannt. Bezüglich 2-Chlor-5-methylsulfinyl- und 2-Chlor-5-methylsulfonylpyridin vgl. J. Med. Chem. 29, 427-433 (1986); bezüglich 2-Brom-5-tert.-butylthiopyridin sei auf Bull. Soc. Chim. Belg. 95, 1009-1020 (1986) verwiesen.

Allgemein kann die Herstellung der 2-Halogenpyridine II z.B. durch Diazotierung der entsprechenden 5-Aminopyridine X 1) - vor15 zugsweise mit einem Salpetrigsäureester wie tert.-Butylnitrit und Isopentylnitrit - und anschließender Umsetzung des Diazoniumsalzes mit einem symmetrischen aliphatischen Disulfid VII erfolgen (vgl. z.B. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, S. 756/757):

20
$$H_2N$$
 R^2 $\frac{1. \text{ Diazotierung}}{2. (C_1\text{-}C_6\text{-Alkyl})\text{-}S}$ II $\{R^1 = C_1\text{-}C_6\text{-Alkylthio}\}$

X VII

Die Diazotierung kann auch in Gegenwart des Disulfids VII stattfinden.

Vorzugsweise arbeitet man in einem wasserfreien System, beispielsweise in Eisessig, der Chlorwasserstoff enthält, in Dioxan, absolutem Ethanol, Tetrahydrofuran, Acetonitril oder in Aceton.

Die Reaktionstemperatur liegt normalerweise bei (-30) bis 80°C.

Üblicherweise werden die Komponenten der Diazotierungsreaktion in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt, jedoch kann auch ein Überschuß einer der Komponenten, z.B. im Hinblick auf eine möglichst vollständige Umsetzung der anderen Komponente, vorteilhaft sein. Bevorzugt verwendet man das Nitrit im Überschuß, bis etwa zur 2fachen molaren Menge, bezogen auf die Menge an X.

Das Disulfid VII wird zweckmäßig in ca. äquimolaren Mengen oder im Überschuß, bezogen auf das Diazoniumsalz, eingesetzt. Im allgemeinen hat sich ein großer Überschuß an Disulfid VII (bis etwa zur 5fachen molaren Menge), bezogen auf die Menge an Diazoniumsalz, als besonders vorteilhaft erwiesen.

¹⁾ zu deren Herstellung siehe J. Med. Chem. 16, 319-327 (1973)



Die 2-Halogenpyridine II mit $R^1=C_1\cdot C_6\cdot Alkylthio$ können anschließend zu den entsprechenden Verbindungen mit $R^1=C_1\cdot C_6\cdot Alkyl\cdot$ sulfinyl oder $C_1\cdot C_6\cdot Alkylsulfonyl$ oxidiert werden, wie es unter Verfahren B, für die Verbindungen I mit $R^1=C_1\cdot C_6\cdot Alkylthio$ 5 beschrieben wurde.

Sofern nicht anders angegeben werden alle vorstehend beschriebenen Verfahren zweckmäßigerweise bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des jeweiligen Reaktionsgemisches vorgenommen.

10

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt in der Regel nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser und anschließender Isolierung des Produktes mittels Filtration, Kristallisation oder

15 Lösungsmittelextraktion, oder durch Entfernen des Lösungsmittels, Verteilen des Rückstandes in einem Gemisch aus Wasser und einem geeigneten organischen Lösungsmittel und Aufarbeiten der organischen Phase auf das Produkt hin.

20

Die substituierten 2-Phenylpyridine I können bei der Herstellung als Isomerengemische anfallen, die jedoch gewünschtenfalls nach den hierfür üblichen Methoden wie Kristallisation oder Chromatographie, auch an einem optisch aktiven Adsorbat, in die weit-

25 gehend reinen Isomeren getrennt werden können. Reine optisch aktive Isomere lassen sich vorteilhaft aus entsprechenden optisch aktiven Ausgangsprodukten herstellen.

Landwirtschaftlich brauchbare Salze der Verbindungen I können 30 durch Reaktion mit einer Base des entsprechenden Kations, vorzugsweise einem Alkalimetallhydroxid oder -hydrid, gebildet werden.

Salze von I, deren Metallion kein Alkalimetallion ist, können 35 auch durch Umsalzen des entsprechenden Alkalimetallsalzes in üblicher Weise hergestellt werden, ebenso Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Sulfoxoniumsalze mittels Ammoniak, Phosphonium-, Sulfonium- oder Sulfoxoniumhydroxiden.

40 Die Verbindungen I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die I enthaltenden herbiziden Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis,

45 Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schad-

gräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können 5 die Verbindungen I bzw. sie enthaltenden herbiziden Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus

10 officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoinensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica),

15 Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum

20 usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre,

25 Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera und Zea mays.

30 Darüber hinaus können die Verbindungen I auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

Des weiteren eignen sich die substituierten 2-Phenylpyridine I 35 auch zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen.

Als Desikkantien eignen sie sich insbesondere zur Austrocknung der oberirdischen Teile von Kulturpflanzen wie Kartoffel, Raps, Sonnenblume und Sojabohne. Damit wird ein vollständig mechani-40 sches Beernten dieser wichtigen Kulturpflanzen ermöglicht.

Von wirtschaftlichem Interesse ist ferner die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Zitrusfrüchten, Oliven oder bei ande45 ren Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, das heißt die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht- oder Blatt- und Sproßteil

der Pflanzen ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen, insbesondere Baumwolle, wesentlich.

Außerdem führt die Verkürzung des Zeitintervalls, in dem die 5 einzelnen Baumwollpflanzen reif werden, zu einer erhöhten Faserqualität nach der Ernte.

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösun10 gen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, Öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Als inerte Hilfsstoffe kommen im wesentlichen in Betracht:

20 Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie
Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen
oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin,
alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und
25 deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol
und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon und Wasser.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten,
30 Suspensionen. Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser
35 homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

40 Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter 45 Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins

bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenoder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

10 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate
15 können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

25 Die Konzentrationen der Wirkstoffe I in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Im allgemeinen enthalten die Formulierungen etwa von 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, mindestens eines wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Die folgenden Formulierungsbeispiele verdeutlichen die Herstellung solcher Zubereitungen:

35

I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. Ia.181 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

PCT/EP97/04420

- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. Ia.384 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 111. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. Ia.402 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungs-produktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-α-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 30 V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 3 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 7 werden mit
 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure,
 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-FormaldehydKondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen
 Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige
 Dispersion.
- VII. 1 Gewichtsteil des Wirkstoffs Nr. 10 wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

VIII. 1 Gewichtsteil des Wirkstoffs Nr. 13 wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Wettol® EM 31 (= nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Rizinusöl; BASF AG) besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

5

20

Die Applikation der Wirkstoffe I bzw. der herbiziden Mittel kann im Vorauflauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so 10 können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte 15 Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff I betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die substituierten 2-Phenylpyridine I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht

- 25 werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, Aryloxy-/Heteroaryloxyalkansäuren und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-(Hetaroyl/Aroyl)-1,3-cyclohexandione, Hetero-
- 30 aryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, meta-CF3-Phenylderivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexan-1,3-dionderivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle,
- 35 Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenylessigsäure und deren
 Derivate, 2-Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole,
- 40 Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsāure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide und Uracile in Betracht.
- 45 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, bei-

spielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können 5 auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1 (Verbindung Ia.384 in Tabelle 1):

10

12,1 g (2,3-Dichlor-5-methylsulfonylpyridin, 11,05 g 4-Chlor-2-fluor-5-methoxybenzolboronsäure, 13,6 g Natriumhydrogencarbonat und 2,0 g Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) wurden in 360 ml einer Tetrahydrofuran/Wasser-Mischung (1:1) 120 Stunden

- 15 auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur extrahierte man dreimal mit je 200 ml Methyl-tert.-butylether (MTB). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml Wasser gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels
- 20 Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/MTB = . 10:1 → 7:3 → 1:1). Die erhaltenen weißen Kristalle (5,8 g) wurden durch Ausrühren mit MTB/Petrolether (1:1) weiter gereinigt. Ausbeute: 5,2 g (27 %); Smp.: 184-185°C.
- 25 Vorstufe α : 2,3-Dichlor-5-methylthio-pyridin

Zu einer Lösung von 56,6 g (0,6 mol) Dimethyldisulfid und 46,7 g (0,45 mol) tert.-Butylnitrit in 320 ml trockenem Methylenchlorid tropfte man langsam bei 40°C eine Lösung von 50,6 g (0,3 mol) 3-Amino-5,6-dichlorpyridin in 700 ml Methylenchlorid. Dann wurde die Mischung 1 Std. bei 40°C und anschließend noch etwa 15 Std. bei ca. 20°C gerührt, wonach man 500 ml Eiswasser zum Reaktionsgemisch gab. Die abgetrennte organische Phase wurde einmal mit 1 N Salzsäure und einmal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingeengt. Nach Verrühren des Rohprodukts mit n-Hexan erhielt man 21 g eines dunklen Feststoffs (94 % Reinheit nach GC). Nach Einengen der Hexanlösung verblieben noch 21,3 g Wertprodukt mit einer Reinheit von 77 % (nach GC). Gesamtausbeute: 62 %; Fp.: 66-67°C; ¹H-NMR (in d⁶-Dimethyl-

Vorstufe β : 2,3-Dichlor-5-methylsulfinyl-pyridin

40 sulfoxid): δ [ppm] = 2,6 (s,CH₃); 8,1 und 8,3 (2xd,Pyr-H).

Zu einer Suspension von 10 g (0,052 mol) 2,3-Dichlor-5-methyl-45 thio-pyridin in 60 ml Methylenchlorid wurden portionsweise 8,9 g (0,052 mol) m-Chlorperbenzoesäure gegeben. Nach 2 Std. Rühren bei ca. 20°C versetzte man die Mischung mit weiteren 0,9 g (5 mmol)

m-Chlorperbenzoesäure. Anschließend wurde noch 2 Std. auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen trennte man den Feststoffanteil ab, wonach die organische Phase einmal mit Natriumhydrogensulfit, einmal mit Natriumhydrogencarbonat und einmal mit Swasser gewaschen wurde. Nach Trocknen über Natriumsulfat engte man ein. Das als rotes Öl erhaltene Rohprodukt wurde mittels "Flashchromatographie" an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester = 1:1) gereinigt. Ausbeute: 6,3 g (58 %) als braunes Öl; 1H-NMR (in d6-Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 2,9 (s,CH₃); 8,4 und
10 8,7 (2xd, Pyr-H).

Vorstufe γ : 2,3-Dichlor-5-methylsulfonyl-pyridin

Zu einer Lösung von 73,7 g (0,38 mol) 2,3-Dichlor-5-methylthiopyridin in 380 ml Eisessig wurden 6,2 g (0,02 mol) Na₂WO₄·2H₂O
gegeben. Nach Erhitzen auf 40-50°C versetzte man die Mischung vorsichtig mit 95 g Wasserstoffperoxid (30%ig). Anschließend wurde
noch 1 Std. bei ca. 20°C nachgerührt. Dann gab man das Gemisch
in 300 ml Wasser. Von der erhaltenen Suspension wurde das Produkt
20 abgetrennt, mit Wasser und n-Pentan gewaschen und bei reduziertemDruck getrocknet. Ausbeute: 60 g (70 %) als braunes Pulver;
Fp.: 129-130°C; ¹H-NMR (in d⁶-Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 3,4
(s,CH₃); 8,7 und 8,9 (2xd,Pyr-H).

25 Beispiel 2 (Verbindung Ia.383 in Tabelle 1):

4.15 g der nach Beispiel 1 gewonnenen Verbindung Ia.384 und 10,2 g Pyridinhydrochlorid wurden vier Stunden unter Stickstoff-Atmosphäre auf 200°C erhitzt. Nach dem Abkühlen nahm man die Reak-30 tionsmischung in 100 ml 10%iger Salzsäure auf. Dann extrahierte man das Produkt fünfmal mit je 90 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingeengt. Die Reinigung der erhaltenen Kristalle erfolgte durch Verrühren mit MTB/Petrol-35 ether (1:1). Nach Abtrennen und Trocknen erhielt man 3,6 g (90 %) weißer Kristalle; Smp.: 176-178°C.

Beispiel 3 (Verbindung Ia.402 in Tabelle 1):

40 Zu 1,2 g der nach Beispiel 2 hergestellten Verbindung Ia.383 und 0,99 g Kaliumcarbonat in 80 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurden tropfenweise 0,52 g Propargylbromid gegeben. Nach zwölfstündigem Rühren bei 23°C verdünnte man mit 200 ml Wasser. Dann extrahierte man das Produkt viermal mit je 100 ml MTB. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Verrühren mit n-Hexan/

PCT/EP97/04420

Diethylether (10:1). Nach Abtrennen und Trocknen erhielt man 0,9 g (67 %) weißer Kristalle; Smp.: 182-183°C.

Beispiel 4 (Verbindung Ia.182 in Tabelle 1; (R)-Enantiomer):

Zu 2,4 g der nach Beispiel 2 hergestellten Verbindung Ia.383 und 1,97 g Kaliumcarbonat in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid wurden tropfenweise 1,05 g (S)-2-Chlorpropionsäuremethylester gegeben. Nach sechzigstündigem Rühren bei 23°C verdünnte man mit 300 ml Wasser. Dann extrahierte man das Produkt viermal mit je 80 ml MTB. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte mittels Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/MTB = 15 5:1 → 7:1). Ausbeute: 2,6 g (86 %) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (200 MHz; in CDCl₃): δ [ppm] = 1,70 (d,3H), 3,20 (s,3H), 3,77 (s,3H), 4,78 (q,1H), 7,00 (d,1H), 7,28 (d,1H), 8,33 (s,1H), 9,07 (s,1H).

20 Beispiel 5 (Verbindung Ia.181 in Tabelle 1; (R)-Enantiomer):

1,2 g der nach Beispiel 4 hergestellten Verbindung Ia.182 wurden in einer Mischung aus 25 ml Eisessig und 10 ml 2m-Salzsäure 4 Stunden bei 70 bis 80 °C und anschließend 16 Stunden bei 23°C 25 gerührt. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser extrahiert man fünfmal mit je 60 ml MTB. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 60 ml gesättigter wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen, dann über Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingeengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Ver-30 rühren mit n-Hexan/Diethylether (2:1). Ausbeute: 0,75 g (65 %) weißer Kristalle; Smp.: 161-164°C.

Beispiel 6: 3-Chlor-2-(4-chlor-2-fluor-5-methoxyphenyl)-5-methyl-sulfinylpyridin

4,6 g 2,3-Dichlor-5-methylsulfinylpyridin, 4,5 g 4-Chlor-2-fluor-5-methoxybenzolboronsäure, 5,5 g Natriumhydrogencarbonat und 1,0 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) wurden in einer Mischung aus 100 ml Wasser und 100 ml Tetrahydrofuran 180 Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt. Nach Abdampfen des Tetrahydrofurans extrahierte man viermal mit je 70 ml MTB. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und schließlich eingeengt. Die Reinigung des erhaltenen Öls erfolgte mittels Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/MTB = 7:3 → 1:1 und Cyclohexan/Essigester = 2:1). Durch verrühren des so gereinigten Öls mit Diethylether erhielt man 2,2 g (30 %) weißer Kristalle; Smp.: 117-118°C.

PCT/EP97/04420 WO 98/07700

Beispiel 7 Herstellung des Vorproduktes 2,3-Dichlor-5-ethylsulfonyl-pyridin:

Analog Beispiel 1, Vorstufe γ wurden 5 g (0,024 mol) 2,3-Dichlor-5 5-ethylthio-pyridin mit 0,4 g (1,2 mmol) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 6 g Wasserstoffperoxid (30%ig) in 25 ml Eisessig umgesetzt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 5,1 g Wertprodukt als weißen Feststoff. Ausbeute: 88.5 %; Fp.: 141-142°C; ¹H-NMR (in d⁶-Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 1,2 (t,CH₃); 3,5 (q,CH₂); 8,6 und 8,8 (2xd,Pyr-H).

10

Vorstufe α : 2,3-Dichlor-5-ethylthio-pyridin

Analog Beispiel 1, Vorstufe α wurden 24,45 g (0,15 mol) 3-Amino-5,6-dichlorpyridin in 280 ml Methylenchlorid mit 36,6 g (0,3 mol) 15 Diethyldisulfid und 23,2 g (0,225 mol) tert.-Butylnitrit in 130 ml Methylenchlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung und anschließendem Auswaschen des Rohprodukts mit Ethanol erhielt man 13,3 g Wertprodukt. Ausbeute: 42 %; $^{1}\text{H-NMR}$ (in $d^{6}\text{-Dimethylsulfoxid}$): δ [ppm] = 1,25 (t,CH₃); 3,10 (d,CH₂); 8,15 und 8,3 (2xd,Pyr-H).

20

Vorstufe β : 2,3-Dichlor-5-ethylsulfinyl-pyridin

Analog Beispiel 1, Vorstufe β wurden 4 g (0,02 mol) 2,3-Dichlor-5-ethylthio-pyridin mit 3,47 g (0,02 mol) m-Chlorperbenzoesäure in 25 30 ml Methylenchlorid umgesetzt. Nach Reinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester = 2:1) erhielt man 1,9 g Wertprodukt in Form von weißen Kristallen. Ausbeute: 42 %. Fp.: 78-79°C; $^{1}\text{H-NMR}$ (d⁶-Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 1,1 (t;CH₃); 3,0 und 3,2 30 $(2xm, CH_2)$; 8,35 und 8,6 (2xs, Pyr-H).

Beispiel 8 Herstellung des Vorproduktes 2,3-Dichlor-5-isopropylsulfonylpyridin:

Analog zu Beispiel 1, Vorstufe \u03c4 wurden 15 g (0,068 mol) 2,3-Dichlor-5-isopropylthio-pyridin (Rohprodukt) mit 1,11 g (3,6 mmol) $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ und 17 g Wasserstoffperoxid (30%ig) in 80 ml Essigsaure umgesetzt. Nach Aufarbeitung und zusätzlichem Aus-40 rühren des Rohprodukts mit Ethanol erhielt man 3,5 g Wertprodukt als helles Pulver. Ausbeute: 20%; Fp.: 146°C; ¹H-NMR (in d⁶-Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 1,2 (d,2xCH₃); 3,65 (m,CH); 8,6 und 8,8 (2xd, Pyr-H).



Vorstufe a: 2,3-Dichlor-5-isopropylthio-pyridin

Analog zu Beispiel 1, Vorstufe α wurden 13,1 g (0,08 mol) 3-Amino-5,6-dichlorpyridin in 120 ml Methylenchlorid mit 25 g (0,16 mol) 5 Diisopropyldisulfid und 12,4 g (0,12 mol) tert.-Butylnitrit in 70 ml Methylenchlorid umgesetzt. Man erhielt 30 g eines dunklen Öls (ca. 40 % Wertprodukt), das ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt wurde. 1 H-NMR (in d 6 -Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 1,25 (d,2xCH₃); 3,7 (m,CH); 8,2 und 8,3 (2xd,Pyr-H).

10 . Vorstufe β : 2,3-Dichlor-5-isopropylsulfinyl-pyridin

Analog zu Beispiel 1, Vorstufe β wurden 10 g (0,045 mol)
2,3-Dichlor-5-isopropylthio-pyridin (als Rohprodukt) mit 7,8 g
15 (0,045 mol) m-Chlorperbenzoesäure in 60 ml Methylenchlorid umgesetzt. Nach Reinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester = 1:1) erhielt man 1,7 g Wertprodukt. Ausbeute: 16 %; Fp.: 62-64°C;
1H-NMR (in d6-Dimethylsulfoxid): δ [ppm] = 1,0 und 1,25
20 (2xd,2xCH₃); 3,2 (m,CH); 8,3 und 8,5 (2xd,Pyr-H).

In der folgenden Tabelle 2 sind weitere substituierte 2-Phenylpyridine I aufgeführt:

25 Tabelle 2

30

$$\mathbb{R}^1$$
 \mathbb{R}^2
 \mathbb{R}^3
 \mathbb{R}^4
 \mathbb{R}^5

phys. Daten R⁵ RЗ R4 \mathbb{R}^2 \mathbb{R}^1 Nr. (Fp.) 35 OH 164°C Cl Cl F SCH₃ Cl OCH₃ 102°C Cl F SCH₃ 2 Cl 94°C Cl F OCH₃ SC2H5 Cl OCH₃ Öl C1 F SCH (CH₃)₂ 40 Cl OH 163°C Cl F SO-CH3 Cl F Cl OCH₃ 118°C SO-CH3 6 Cl $OCH_2 - C \equiv CH$ 145°C Cl F SO-CH3 Öl Cl OCH₃ Cl F SO-C2H5 F Cl OCH₃ 138°C Cl SO-CH(CH₃)₂ 45 147°C F Cl OCH₃ 10 SO2 - C2H5 Cl Cl OCH₃ 120°C 11 SO2 - CH (CH3) 2

PCT/EP97/04420 WO 98/07700

	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	phys. Daten (Fp.)
	12	SCH ₃	CI	Н	Cl	ОН	101°C
	13	SCH ₃	CI	Cl	Cl	OCH ₃	115°C
5	14	SCH ₃	CI	Н	OCH ₃	Н	9 0°C
	15	SO-CH ₃	н	F	Cl	OCH ₃	137°C
	16	SO ₂ -CH ₃	н	F	C1	OCH ₃	151°C
	17	SO ₂ -CH ₃	Cl	н	ОН	н	226°C
10	18	SO ₂ - CH ₃	Cl	н	ОН	NO ₂	182°C

Anwendungsbeispiele (herbizide Wirksamkeit)

40

15 Die herbizide Wirkung der substituierten 2-Phenylpyridine I ließ sich durch die folgenden Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden 20 nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilender Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, 25 um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

30 Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür 35 entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung betrug 0,0313 oder 0,0156 kg/ha a.S. (aktive Substanz).

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde 45 ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name	
10	Abutilon theophrasti	Chinesischer Hanf	velvet leaf	
	Chenopodium album	Weißer Gänsefuß	lambsquarters (goosefoot)	
	Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade	
	Veronica species	Ehrenpreisarten	speedwell	

15

Bei Aufwandmengen von 0,0313 und 0,0156 kg/ha a.S. zeigte die Verbindung Nr. Ia.384 im Nachauflaufverfahren eine sehr gute herbizide Wirkung gegen die obengenannten breitblättrigen

20

Anwendungsbeispiele (desikkative/defoliante Wirksamkeit)

Als Testpflanzen dienten junge, 4blättrige (ohne Keimblätter) Baumwollpflanzen, die unter Gewächshausbedingungen angezogen 25 wurden (rel. Luftfeuchtigkeit 50 bis 70 %; Tag-/Nachttemperatur 27/20°C).

Die jungen Baumwollpflanzen wurden tropfnaß mit wäßrigen Aufbereitungen der Wirkstoffe (unter Zusatz von 0,15 Gew.-% des 30 Fettalkoholalkoxylats Plurafac® LF 700 2), bezogen auf die Spritzbrühe) blattbehandelt. Die ausgebrachte Wassermenge betrug umgerechnet 1000 l/ha. Nach 13 Tagen wurde die Anzahl der abgeworfenen Blätter und der Grad der Entblätterung in % bestimmt.

35 Bei den unbehandelten Kontrollpflanzen trat kein Blattfall auf.

40

²⁾ ein schaumarmes, nichtionisches Tensid der BASF AG

Patentansprüche

15

20

25

30

35

40

45

1. Substituierte 2-Phenylpyridine der allgemeinen Formel I

in der die Variablen folgende Bedeutungen haben:

n Null oder 1;

Mercapto, Hydroxysulfonyl, Chlorsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl oder Di-(C₁-C₆-alkyl)aminosulfonyl;

R2, R3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen;

Cyano, Hydroxy, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder Phenylmethoxy, wobei der Phenylring unsubstituiert sein
oder ein bis drei Substituenten tragen kann, jeweils
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy,
Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy,
C₁-C₆-Halogenalkoxy, Hydroxycarbonyl, (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl und (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₆-alkoxy;

PCT/EP97/04420 WO 98/07700 $-C(R^8)=N-OR^{15}$, $-X^1-(C_1-C_4-Alkylen)-C(R^8)=N-OR^{15}$, $-CH = C(R^{10}) - C(R^{8}) = N - OR^{15}, -CH(C_{1} - C_{6} - Alkoxy)_{2}, -N(R^{16})R^{17},$ $-N(R^{16}) - SO_2 - (C_1 - C_6 - Alkyl)$, $-N(R^{16}) - CO - (C_1 - C_6 - Alkyl)$, Chlorsulfonyl, Hydroxysulfonyl oder -SO2-N(R18)R19; 5 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, R⁶ $C_3-C_6-Alkenyl$, $C_3-C_6-Alkinyl$, $C_3-C_6-Cycloalkyl$, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder 3-Oxetanyl; Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl; 10 R7 Wasserstoff, Hydroxy, C1-C6-Alkyl, Hydroxycarbo-R^B $nyl-C_1-C_6-alkyl$, $(C_1-C_6-Alkoxy)$ carbonyl- $C_1-C_6-alkyl$, $C_1-C_6-Alkoxy$, $C_1-C_6-Halogenalkoxy$, Phenyl- $C_1-C_6-alkoxy$, C₃-C₆-Alkenyloxy oder C₃-C₆-Alkinyloxy oder 15 R7 und R8 zusammen eine Tetra- oder Pentamethylenkette, die einen (C1-C6-Alkoxy)carbonylrest tragen kann; Wasserstoff, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, R9 20 C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl; Wasserstoff, Halogen oder C1-C6-Alkyl; R10 25 R11-R14 unabhāngig voneinander Wasserstoff, C1-C6-Alkyl oder (C1-C6-Alkoxy)carbonyl; Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl, R15 $(C_1-C_6-Alkoxy)$ carbonyl- $C_1-C_6-alkyl$, $C_3-C_6-Alkenyl$ 30 oder C3-C6-Alkinyl; R16 Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl; Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxycarbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, R17 35 (C₁-C₆-Alkoxy)carbonyl-C₁-C₆-alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy; Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl; R18 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxycarbonyl- C_1 - C_6 -alkyl, R19

- 40 $(C_1-C_6-Alkoxy)$ carbonyl- $C_1-C_6-alkyl$ oder $C_1-C_6-Alkoxy$ oder
- R¹⁸ und R¹⁹ zusammen eine Tetra- oder Pentamethylenkette, die einen (C1-C6-Alkoxy)carbonylrest tragen kann; 45
 - $X^{1}-X^{3}$ unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel,

sowie die landwirtschaftlich brauchbaren Salze der Verbindungen I mit R^6 = Wasserstoff.

- Substituierte 2-Phenylpyridine der Formel I und deren Salze,
 nach Anspruch 1, wobei

 - für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl;
- 15 $R^9 \quad \text{f\"{u}r Wasserstoff, C_1-C_6-Alkyl, C_3-C_6-Alkinyl oder} \\ C_3$-$C_6$-Alkinyl und$
 - R15 für C1-C6-Alkyl stehen.

10

- 3. Verwendung der substituierten 2-Phenylpyridine der Formel I und der landwirtschaftlich brauchbaren Salze von I, gemäß Anspruch 1, als Herbizide oder zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen.
- Herbizides Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens eines substituierten 2-Phenylpyridins der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, und mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens einen oberflächenaktiven Stoff.
- 5. Mittel zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen, enthaltend eine desikkant und/oder defoliant wirksame Menge mindestens eines substituierten 2-Phenylpyridins der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, und mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens einen oberflächenaktiven Stoff.
- 6. Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines substituierten 2-Phenylpyridins der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, und mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens einen oberflächenaktiven Stoff mischt.

7. Verfahren zur Herstellung von desikkant und/oder defoliant wirksamen Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine desikkant und/oder defoliant wirksame Menge mindestens eines substituierten 2-Phenylpyridins der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, und mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens einen oberflächenaktiven Stoff mischt.

- 10 8. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines substituierten 2-Phenylpyridins der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, auf Pflanzen, deren Lebensraum oder auf Saatgut einwirken läßt.
- Verfahren zur Desikkation und/oder Defoliation von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine desikkant und/oder defoliant wirksame Menge mindestens eines substituierten
 2-Phenylpyridins der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß Anspruch 1, auf Pflanzen einwirken läßt.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man25 Baumwolle behandelt.
- Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Phenylpyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, bei denen n für 1
 steht und R¹ und R⁵ keinen oxidierbaren Schwefel enthalten,
 dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden substituierten 2-Phenylpyridine, bei denen aber n Null bedeutet,
 in einem inerten Lösungs-/Verdünnungsmittel oxidiert.
- 12. Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Phenylpyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, bei denen R¹ für C¹-C6-Alkylsulfinyl oder C¹-C6-Alkylsulfonyl steht und der Substituent R⁵ keinen oxidierbaren Schwefel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden substituierten 2-Phenylpyridine, bei denen aber R¹ C¹-C6-Alkylthio oder C¹-C6-Alkylsulfinyl bedeutet, in einem inerten Lösungs-/Verdünnungsmittel oxidiert.

13. Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Phenylpyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 2-Halogenpyridin der Formel II

wobei Hal für Chlor oder Brom steht, in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators mit einer metallorganischen Verbindung der Formel III

$$R^3$$
 R^4
 R^5

wobei M^1 für $B(OH)_2$, Mg-Cl, Mg-Br, Mg-J, Zn-Cl, Zn-Br, Zn-J, Lithium, Kupfer oder Zinntri(C_1-C_4 -alkyl) steht, oder mit einem Boroxin der Formel IV

30 umsetzt.

40

45

10

- 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man II mit einer metallorganischen Verbindung der Formel III umsetzt, wobei M¹ für B(OH)₂, Mg-Cl, Mg-Br, Mg-J, Zn-Cl, Zn-Br oder Zn-J steht.
 - 15. Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Phenylpyridinen der Formel I gemäß Anspruch 1, bei denen R¹ für C¹-C6-Alkylthio steht, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Nitro-2-phenylpyridine der Formel V

wobei n und R^2 bis R^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

reduziert, die hierbei erhaltenen 5-Amino-2-phenylpyridine der Formel VI

5

$$\begin{array}{c|c}
 & R^2 & R^3 \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & &$$

10

diazotiert und die Diazoniumsalze schließlich mit symmetrischen aliphatischen Disulfiden der Formel VII

$$(C_1 - C_6 - Alkyl) - S - S - (C_1 - C_6 - Alkyl)$$
 VII

15 umsetzt.

16. 15-Nitro-2-phenylpyridine der Formel V

$$\begin{array}{c|c}
O_2N & R^2 \\
N & R^3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
V, \\
(O)_n & R^5
\end{array}$$

wobei n für 0 oder 1 steht und die Substituenten R² bis R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, ausgenommen 2-(4-Chlor-3-methoxyphenyl)-5-nitropyridin und 2-(4-Chlor-3-methoxyphenyl)-3-chlor-5-nitropyridin.

30 17. 5-Amino-2-phenylpyridine der Formel VI

wobei n für 0 oder 1 steht und die Substituenten \mathbb{R}^2 bis \mathbb{R}^5 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

ausgenommen 5-Amino-2-(4-chlor-3-methoxyphenyl)-pyridin und 5-Amino-2-(4-chlor-3-methoxyphenyl)-3-chlorpyridin.

WO 98/07700

18. 2-Halogenpyridine der Formel IIa

IIa,

PCT/EP97/04420

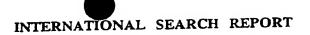
wobei Hal für Chlor oder Brom steht und \mathbb{R}^1 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No intelle 97/04420

A. CLASS IPC 6	CO7D213/70 CO7D213/71 A01N4	3/40 CO7D213/61	C07D213/73
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national dat	ssilication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
	ocumentation searched (classification system followed by classi C 0 7 D	lication symbols)	
	alion searched other than minimum documentation to the extent the standard of the extent the standard of the s		
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	e relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 23 916 A (BASF AG) 19 James see the whole document & WO 95 02580 A cited in the application	nuary 1995	1-18
X	DE 195 00 911 A (BASF AG) 18 June cited in the application see the whole document	uly 1996	1-10
X	WO 94 10118 A (CELLTECH LTD) 1: see example 3i	l May 1994	16
		-/	
X 70	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members a	e issed in armex.
"A" docume	regones of cited documents : If defining the general state of the art which is not bright or the properties of the prop	"T" later document published after or priority date and not in con caled to understand the princi	flict with the application but
filing de	ocument but published on or after the international ste nt which may throw doubts on priority claim(s) or	"X" document of particular releven cannot be considered novel o	ce; the claimed invention or cannot be considered to on the document is taken alone
which is citation	or sciled to establish the publication date of another or other special reason (as specified) nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevan- cannot be considered to invol	
other m "P" documer			ng obvious to a person skilled
	ctual completion of theinternational search	Date of mailing of the internation	
3	December 1997	23/12/1997	
Name and ma	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bosma, P	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)





Inte ional Application No PC I/EP 97/04420

C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
х	Y. TOHDA ET AL.: "Nucleophilic reaction upon electron-deficient pyridone derivatives. X. One-pot synthesis of 3-nitropyridines by ring transformation of 1-methyl-3,5-dinitro-2-pyridone with ketones or aldehydes in the presence of ammonia." BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN., vol. 63, no. 10, 1990, TOKYO JP, pages 2820-2827, XP002048928 see compound 6m	16
X	US 4 405 552 A (MIESEL JOHN L) 20 September 1983 see example 52	17
X	DE 22 29 611 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH) 10 January 1974 see page 15, line 8	17
X	G.L. WALFORD ET AL.: "Aza analogs of 5-(p-fluorophenyl)salicylic acid" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY., vol. 14, no. 4, 1971, WASHINGTON US, pages 339-344, XP002048929 see compound 12	17
X	EP 0 147 105 A (EASTMAN KODAK CO ;KODAK LTD (GB)) 3 July 1985 see page 36, line 25 - page 37, line 5	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

PC P1 Application No

		P	C	97/04420
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4323916 A	19-01-95	AU 680676 B AU 7385394 A AU 678594 B AU 7492294 A BR 9407039 A CA 2167290 A CA 2167291 A CN 1127507 A CZ 9600021 A CZ 9600021 A CZ 9600125 A WO 9502580 A WO 9502580 A WO 9502590 A EP 0708756 A EP 0708769 A FI 960181 A FI 960182 A HU 73735 A HU 73728 A JP 9503747 T JP 9503747 T JP 9503748 T MX 9405417 A NO 960171 A NO 960172 A RZ 269555 A PL 312610 A PL 312611 A ZA 9405170 A ZA 9405171 A		07-08-97 13-02-95 05-06-97 13-02-95 12-03-96 12-03-96 26-01-95 24-07-96 24-07-96 15-05-96 26-01-95 26-01-95 26-01-95 26-01-95 01-05-96 01-05-96 15-01-96 30-09-96 30-09-96 15-04-97 15-04-97 29-04-96 29-02-96 29-02-96 29-02-96 29-04-96 15-01-96 15-01-96 15-01-96 15-01-96
DE 19500911 A	18-07-96	AU 4436696 A WO 9621646 A EP 0802903 A		31-07-96 18-07-96 29-10-97
WO 9410118 A	11-05-94	AU 675466 B AU 5340894 A CA 2126072 A EP 0618889 A JP 7502762 T		06-02-97 24-05-94 11-05-94 12-10-94 23-03-95



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nformation on patent family members



PC1/EP 97/04420

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9410118 A		NZ 257155 A US 5491147 A US 5674880 A	26-05-97 13-02-96 07-10-97
US 4405552 A	20-09-83	US 4508722 A AR 229048 A AU 8097682 A BR 8201054 A CS 227040 B DK 90582 A EP 0060071 A GB 2093844 A JP 57158759 A OA 7032 A	02-04-85 31-05-83 09-09-82 11-01-83 16-04-84 04-09-82 15-09-82 08-09-82 30-09-82 31-12-83
DE 2229611 A	10-01-74	AR 193771 A AT 319478 B AU 463917 B AU 5019072 A CA 959390 A CH 578735 A DD 103732 A DK 143239 B FR 2190278 A GB 1382187 A JP 1138583 C JP 49044797 A JP 57027423 B NL 7216892 A SE 408233 C SE 408233 B US 3850576 A ZA 7208786 A	22-05-73 27-12-74 24-07-75 20-06-74 17-12-74 13-08-76 05-02-74 27-07-81 25-01-74 29-01-75 11-03-83 27-04-74 10-06-82 21-12-73 30-08-79 21-05-79 26-11-74 26-09-73
EP 0147105 A	03-07-85	DE 3471179 A JP 60158443 A US 4548888 A	16-06-88 19-08-85 22-10-85

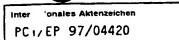
INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte	onal	es Aktenzeichen
P	P	97/04420

A. KLASS IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO7D213/70 CO7D213/71 A01N4:	3/40 C07D213/6	1 C07D213/73
Nach der la	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK	
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	erter Mindestprülstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssy C07D	mbole)	
Recherchie	ete aber nicht zum Mindestprufstoff gehörende Veröffentlichungen	, soweil diese unter die recherch	ierten Gebiete tallen
Während d	er internationalen Recnerche konsultierte elektronische Datenbant	k (Name der Datenbank und evtl	. verwendete Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ang	abe der in Betracht kommenden	Teite Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 23 916 A (BASF AG) 19.Jan siehe das ganze Dokument & WO 95 02580 A in der Anmeldung erwähnt	uar 1995	1-18
X	DE 195 00 91¹ A (BASF AG) 18.Ju in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	li 1996	1-10
x	WO 94 10118 A (CELLTECH LTD) 11 siehe Beispiel 3i	.Mai 1994	16
	***	-/	
İ			
X Weite	re Veröffentlichunger, sind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	Siehe Anhang Palenti	amibe
'A" Veröffen aber nic 'E" ätteres D	Kalegorien von angegebenen Veröffentlichungen Italiang, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, stats besonders bedeutsam anzusehen ist okument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	oder dem Prioritätsdatum v Anmeldung nicht kollidiert,	ie nach deminternationalen Anmeldedatum eröffentlicht worden ist und mit der sondern mit zum Verständins des der ien Prinzips oder der ihr zugrundelliegenden
L" Veröftent scheine anderer	edatum veröffentlicht worden ist licnung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhalt er- n zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werder	"X" Veröffentlichung von besom kann allein aufgrund dieser erfinderischer Tätigkeit ben	derer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung Veröffentlichung nicht als neu oder auf uhend betrachtet werden derer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
ausgetü O'Verötleni eina Bei	tichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffent Veröffentlichungen dieser K	cher Tätigkeit beruhend betrachtet lichung miteiner oder mehreren anderen alegorie in Verbindung gebracht wird und
P Veröllent	lichung, die vor dem internationalen Anmeldadatum, aber nach enspruchten Prioritätsdatum veröttentlicht worden ist	"&" Veröftentlichung, die Mitglie	Fachmann naheliegend ist diderselben Patentlamilie ist
Datum des At	oschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internal	ionalen Recherchenberichts
3.	Dezember 1997	23/12/1997	
lame und Po	stanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevolimächtigter Bedienstel	er
	NL - 2290 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nł. Fax: (+31-70) 340-3016	Bosma, P	

Formblett PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)





		PUITER 9	7704420
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm-	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	Y. TOHDA ET AL.: "Nucleophilic reaction upon electron-deficient pyridone derivatives. X. One-pot synthesis of 3-nitropyridines by ring transformation of 1-methyl-3,5-dinitro-2-pyridone with ketones or aldehydes in the presence of ammonia." BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN., Bd. 63, Nr. 10, 1990, TOKYO JP, Seiten 2820-2827, XP002048928 siehe Verbindung 6m		16
X	US 4 405 552 A (MIESEL JOHN L) 20.September 1983 siehe Beispiel 52		17
X	DE 22 29 611 A (BOEHRINGER MANNHEIM GMBH) 10.Januar 1974 siehe Seite 15, Zeile 8		17
X	G.L. WALFORD ET AL.: "Aza analogs of 5-(p-fluorophenyl)salicylic acid" JOURNAL OF MEDICINAL CHEMISTRY., Bd. 14, Nr. 4, 1971, WASHINGTON US, Seiten 339-344, XP002048929 siehe Verbindung 12		17
X	EP 0 147 105 A (EASTMAN KODAK CO; KODAK LTD (GB)) 3.Juli 1985 siehe Seite 36, Zeile 25 - Seite 37, Zeile 5		18

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffantlicht der zur seiben Patentiamilia gehoren

naiss Aklenzeichen

Im Boshomeshaust	Datie dat	Mitalegrander	Datum ger
Im Recherchenbericht eführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitgliedier) der Patentlamilie	. Veröffentlichung
DE 4323916 A	19-01-95	AU 680676 B AU 7385394 A AU 678594 B AU 7492294 A BR 9407038 A BR 9407039 A CA 2167290 A CA 2167291 A CN 1127504 A CN 1127507 A CZ 9600021 A CZ 9600021 A CZ 9600025 A WO 9502580 A WO 9502580 A WO 9502590 A EP 0708756 A EP 0708769 A FI 960181 A FI 960182 A HU 73735 A HU 73738 A HU 73728 A JP 9503747 T JP 9503747 T JP 9503748 T MX 9405417 A NO 960171 A NO 960172 A NZ 269555 A PL 312610 A PL 312611 A ZA 9405170 A ZA 9405171 A	07-08-97 13-02-95 05-06-97 13-02-95 12-03-96 12-03-96 26-01-95 24-07-96 17-04-96 15-05-96 26-01-95 26-01-95 26-01-95 26-01-95 01-05-96 15-01-96 15-01-96 30-09-96 15-04-97 15-04-97 15-04-97 29-02-96 29-02-96 29-02-96 15-01-96 15-01-96
DE 19500911 A	18-07-96	AU 4436696 A WO 9621646 A EP 0802903 A	31-07-96 18-07-96 29-10-97
WO 9410118 A	11-05-94	AU 675466 B AU 5340894 A CA 2126072 A EP 0618889 A JP 7502762 T	06-02-97 24-05-94 11-05-94 12-10-94 23-03-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröttentlicht. .. die zur selben Patentfamilie gehoren

Inter names Aktenzeichen PC1/EP 97/04420

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitgliedler) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9410118 A		NZ 257155 A US 5491147 A US 5674880 A	26-05-97 13-02-96 07-10-97
US 4405552 A	20-09-83	US 4508722 A AR 229048 A AU 8097682 A BR 8201054 A CS 227040 B DK 90582 A EP 0060071 A GB 2093844 A JP 57158759 A OA 7032 A	02-04-85 31-05-83 09-09-82 11-01-83 16-04-84 04-09-82 15-09-82 08-09-82 30-09-82 31-12-83
DE 2229611 A	10-01-74	AR 193771 A AT 319478 B AU 463917 B AU 5019072 A CA 959390 A CH 578735 A DD 103732 A DK 143239 B FR 2190278 A GB 1382187 A JP 1138583 C JP 49044797 A JP 57027423 B NL 7216892 A SE 408233 C SE 408233 B US 3850576 A ZA 7208786 A	22-05-73 27-12-74 24-07-75 20-06-74 17-12-74 13-08-76 05-02-74 27-07-81 25-01-74 29-01-75 11-03-83 27-04-74 10-06-82 21-12-73 30-08-79 21-05-79 26-11-74 26-09-73
EP 0147105 A	03-07-85	DE 3471179 A JP 60158443 A US 4548888 A	16-06-88 19-08-85 22-10-85

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)